

ГОРЛОВ АНАТОЛИЙ ДМИТРИЕВИЧ

**ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ЭФФЕКТЫ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Екатеринбург – 2004

Работа выполнена в отделе оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики при Уральском государственном университете им. А. М. Горького и на кафедре компьютерной физики Уральского государственного университета им. А. М. Горького

Научный консультант: доктор физико-математических наук,
профессор Никифоров А.Е.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
Кушкин М.И.

доктор физико-математических наук.
Митрофанов В.Я.

доктор физико-математических наук,
профессор Москвин А.С.

Ведущая организация: Казанский физико-технический
институт им. Е.К. Завойского КНЦ
РАН, г.Казань.

Защита состоится 14 октября 2004г в 14-00 часов на
заседании диссертационного совета Д 212.286.01 при Уральском государственном
университете им. А. М. Горького по адресу 620083, г. Екатеринбург, К-83, пр.
Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского
государственного университета.

Автореферат разослан “ ” 2004г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Н.В.Кудреватых

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. В физике твердого тела огромное внимание уделяется изучению реальной, а не идеальной структуры материалов. Локальный характер сведений, получаемых при спектроскопических исследованиях (оптика, ЭПР, ЯМР, ДЭЯР) штарковских расщепления основной конфигурации, собственных и лигандных электронно-ядерных взаимодействий (СТВ и ЛСТВ) примесных центров (ПЦ) и дефектов в различных материалах, позволяет детально изучать их природу, локальное распределение зарядовой и спиновой плотности, энергию состояний. Все это имеет прикладное значение, поскольку именно дефекты и сопутствующие им локальные искажения, т.е. реальные элементы структуры, определяют во многих случаях те или иные свойства материалов, применяемых на практике. Эти аспекты проблемы, связанные со структурой материалов, требуют фундаментальных исследований, необходимых для адекватного понимания природы химической связи, взаимодействий ионов в решетке кристалла, динамического и кинетического поведения спиновых систем в кристаллах.

В области магниторезонансных исследований наиболее удобным и информативным способом исследований сверхтонких, суперсверхтонких и квадрупольных взаимодействий (КВ) является метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР). В то же время ясно, что реализация возможностей ДЭЯР требует изучения и понимания процессов, лежащих в его основе, а также развития новых его методик. Актуальность этой проблемы несомненна, особенно тогда, когда можно устранить некоторые недостатки традиционных методов.

Информативность экспериментального материала зависит от состояния микроскопической теории ПЦ в твердых телах. На наш взгляд такая общая теория, объясняющая и предсказывающая величины расщеплений состояний основной конфигурации, сверхтонкие и суперсверхтонкие константы ПЦ в кристаллах при учете координат ионов решетки, еще отсутствует. Следовательно, если удастся обнаружить связи между параметрами, описывающими оптические, ЭПР и ДЭЯР спектры, (например, штарковские расщепления уровней энергии ПЦ в кристаллах), то это может указать на общность физических механизмов, дающих вклады в такие расщепления. Следующий шаг-это взаимосвязь величин экспериментальных параметров с координатами ионов в кристалле.

Сказанное выше указывает на актуальность **основных целей** данной работы, заключающихся в следующем: разработать и апробировать новые импульсные экспериментальные методы в изучении СТВ и ЛСТВ на основе обнаруженных нами эффектов; провести детальные ЭПР, ДЭЯР исследования для определения начального расщепления, СТВ и КВ, нечетных изотопов Gd^{3+} в различных кристаллах; в совокупности с литературными данными, составить полные наборы параметров, описывающих штарковские расщепления основного и возбужденных состояний ПЦ (A_2^0 , b_2^0 , P_2^0) для установления внутренней связи этих параметров, так и зависимости их от координат лигандов; провести исследования нутационным и стационарным ДЭЯР ЛСТВ Gd^{3+} в MeF_2 ; построить модельное описание наведенного (изотропного) сверхтонкого поля на лигандах, связав его локальной

структурой вблизи ПЦ, поляризацией лигандов и самого ПЦ (с разной локальной симметрией) в изоструктурных матрицах.

Научная новизна работы состоит в следующем.

1. Впервые в сверхтонкой структуре линий ЭПР обнаружены и исследованы эффекты, аналогичные ДН, РЧДН. Показано, что основная причина возникновения спектра ДН экстремальных ориентациях - это насыщение запрещенных переходов. Предложены новые экспериментальные методики для изучения СТВ (ДН, РЧДН, отрицательное ДН (ОДН), нутационный ДЭЯР) и ЛСТВ (нутационный ДЭЯР), слабо зависящие от релаксационных процессов в электронно-ядерной системе спинов. Методики апробированы на достаточно широком круге кристаллов с ПЦ группы железа и редкоземельных ионов.
2. Установлены механизмы, объясняющие эффекты ДН, ОДН и нутационного ДЭЯР. Показано, что сдвиг спин-пакетов и релаксационный механизм определяют вид и временное поведение сигналов нутационного ДЭЯР.
3. Детальные ЭПР исследований аномальной СТС нечетных изотопов Gd^{3+} в различных кристаллах показали, что в случае, когда квадрупольное расщепление связанное с градиентом кристаллического поля больше сверхтонкого, можно не только определить величину константы КВ, но и ее знак, изучая аномальную СТС в различных ориентациях внешнего магнитного поля. Предложен простой рецепт определения знака константы КВ.
4. Анализ экспериментальных констант СТВ нечетных изотопов разных ПЦ в кристаллах германата свинца позволил указать на возможную локализацию этих ПЦ в одной из четырех позиций в решетке.
5. Результаты низкотемпературных исследований спектров ЭПР и нутационного ДЭЯР нечетных изотопов гадолиния в кристаллах с анионами O^{2-} и F^- позволили установить корреляцию в полных наборах параметров второго ранга феноменологических гамильтонианов, описывающих штарковские расщепления состояний $^{157}Gd^{3+}$. На базе суперпозиционной модели Ньюмена установлены эмпирические соотношения, связывающие эти параметры между собой. В рамках того же приближения рассчитаны величины экспериментально определенных констант при учете координат ближайших лигандов, что привело к изменениям внутренних параметров модели.
6. Исследовано ЛСТВ кубических центров Gd^{3+} в изоструктурных кристаллах MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Pb, Ba$). Получены новые, по сравнению с литературными, результаты.
7. Впервые изучено ЛСТВ низкосимметричных (с локальной компенсацией избыточного заряда ПЦ ионом F^-) центров Gd^{3+} в MeF_2 .
8. Предложена феноменологическая модель, описывающая с единой точки зрения изменения изотропных констант ЛСТВ кубических и низкосимметричных ПЦ Gd^{3+} в кристаллах MeF_2 с учетом координат, поляризации ближайших лигандов и ПЦ. Даны качественные соображения, подтверждающие предложенную модель изменений изотропных констант для всех изученных ПЦ в ряду MeF_2 .
9. Впервые изучено ЛСТВ тригонального центра Gd^{3+} со смешанным кислородно-фторовым ближайшим окружением. Установлена локальная структура окружения

ПЦ (до 4 сферы). Показано, что необычная для иона в S-состоянии (Gd^{3+} , Eu^{2+}), положительная константа изотропного ЛСТВ единственного ближайшего к ПЦ F^{19} определяется поляризацией самого Gd^{3+} .

Научная и практическая значимость.

Разработанные импульсные методики исследований сверхтонких и суперсверхтонких взаимодействий могут успешно использоваться широким кругом экспериментаторов. Эффект затухающих периодических нутаций на компонентах СТС и ССТС (нутационный ДЭЯР) представляет существенный интерес для актуального научного направления - исследования дорелаксационных откликов спиновых систем на резонансные возбуждения, и может являться основой еще одного экспериментального метода исследований энергетического спектра и динамики электронно-ядерной системы спинов.

Исследования эффектов ДН, ОДН, связанных с импульсным насыщением запрещенных переходов на СТС показали, что на их основе можно разработать метод контроля качества монокристаллов.

Получен большой экспериментальный материал, связанный с изучением начальных расщеплений основного состояния ПЦ, СТВ, КВ и ЛСТВ в кристаллах, разных по локальной симметрии и природе ближайших к примеси лигандов. Совокупность их с литературными данными позволила установить корреляцию в параметрах штарковских расщеплений энергетических состояний Gd^{3+} . Эти научные результаты представляют интерес для развития микротеоретических моделей взаимодействий парамагнитных примесных центров с решеткой кристалла при учете близкодействия и в конкретной связи статических параметров энергетических спектров с координатами ионов в решетке. Совокупность полученных результатов о изменении параметров ЛСТВ в изоструктурных матрицах существенно расширяют представления о механизмах формирования наведенного сверхтонкого поля на лигандах. Определенные из исследований ЛСТВ координаты анионов дальних сфер окружения ПЦ в кристаллах могут явиться базовыми точками при теоретических расчетах локальных искажений примесной решетки.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 41 работе, включающих 24 статьи в центральных российских и зарубежных журналах, 2 авторских свидетельства и 15 тезисов научных конференций.

На защиту выносятся следующие основные результаты и выводы:

1. Результаты исследований эффектов импульсного насыщения СТС и ССТС линий ЭПР.
2. Методики определения параметров СТВ, КВ и ССТВ, разработанные на основе этих эффектов (ДН, ОДН, РЧДН и нутационный ДЭЯР) и выводы, связанные с влиянием динамических механизмов, определяющих интенсивность и характер отклика электронно-ядерной системы спинов на импульсные возбуждения.
3. Результаты исследований параметров начального расщепления, СТВ, КВ нечетных изотопов гадолиния и элементов группы железа в сегнетоэлектрическом

- кристалле германата свинца при гелиевых температурах и выводы о локализации этих ПЦ в структуре ГС.
4. Рецепт определения знаков параметра КВ из спектров ЭПР при условии, что КВ больше СТВ.
 5. Результаты низкотемпературных исследований ЭПР и нутационного ДЭЯР нечетных изотопов гадолиния в кристаллах со структурой шеелита, циркона и флюорита.
 6. Вывод о корреляции параметров штарковских расщеплений основной конфигурации нечетных изотопов гадолиния и результаты анализа такой корреляции в рамках модели суперпозиции.
 7. Результаты изучения стационарным и нутационным ДЭЯР параметров сверхтонких взаимодействий иона гадолиния с окружающими ионами фтора в изоструктурных кристаллах MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) для ПЦ с разным способом компенсации избыточного заряда примеси.
 8. Результаты определения координат анионов 2-4 координационных сфер окружения ПЦ.
 9. Результаты изучения нутационным ДЭЯР параметров ЛСТВ тригонального комплекса $\text{Gd}^{3+}\text{F}\text{O}_4^{2-}$ в CaF_2 и определение локальной структуры окружения ПЦ.
 10. Выводы о существенных вкладах в изменения изотропного ЛСТВ в кубических и низкосимметричных центрах Gd^{3+} в MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) не только индуцированных дипольных моментов на ближайших лигандах, но на самом ПЦ, если его локальная симметрия ниже кубической.
 11. Феноменологическая модель описания изотропных вкладов в ЛСТВ Gd^{3+} в MeF_2 для ближайших к ПЦ ядер фтора.
 12. Вывод о том, что инверсия знака изотропного вклада в ЛСТВ в комплексе $\text{Gd}^{3+}\text{F}\text{O}_4^{2-}$ обусловлена поляризацией примеси электрическим полем лигандов, направленным противоположно оси связи $\text{Gd}^{3+} - \text{F}^{19}$.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всесоюзном совещании по химии твердого тела (Свердловск, 1975), Пятом Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов. Казань, 1976), Всесоюзной конференции по магнитному резонансу в конденсированных средах (Казань, 1984г), Всесоюзной конференции “Квантовая химия и спектроскопия твердого тела” (Свердловск 1984, 1986, 1989), Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Свердловск, 1985), Научно-техническом совещании “Состояние и тенденции развития метрики п/п и диэлектрических структур”(Саратов, 1988г.), Всесоюзном совещании “Радиоспектроскопия кристаллов с фазовыми переходами” (Киев, 1989), IX Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Ленинград, 1990), First International Conference on f-elements, Belgium. (K.U/Leuven, 1990), 12-ой Всесоюзной школе-симпозиуме по магнитному резонансу (Пермь, 1991), XXIV Congress AMPERE “Magnetic Resonance and Related Phenomena”(Kazan, 1994), Всероссийской конференции “Химия твердого тела и новые материалы” (Екатеринбург, 1996),

Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Екатеринбург, сентябрь, 2004), ЭПР-60 “Современные достижения магнитного резонанса (Казань, август, 2004).

Личный вклад автора.

Автору принадлежит общий план проведения исследований (на первоначальном этапе совместно с Ю.А.Шерстковым). Программное обеспечение для обработки экспериментальных результатов разработано А.П. Потаповым при участии автора. Автором построены добавки к феноменологическим СГ для разных локальных симметрий. Основные экспериментальные результаты и разработки методик, связанных с изучением импульсных эффектов в СТС и ССТС, изложены также в кандидатской диссертации А.П. Потапова, где автор является одним из научных руководителей (гл.1-5). Часть экспериментальных результатов, описанных в гл.4, получены в кооперации с В.А. Важениным, анализ корреляции параметров феноменологических СГ - с Л.И. Левиным. Экспериментальные результаты, изложенные в главах 6, 8, получены совместно с А.И. Рокеахом и Н.В. Легких. Экспериментальные результаты гл.7 принадлежат автору, как и идея модельного описания изменений параметров ЛСТВ с более детальным, чем у Бейкера, учетом поляризации лигандов и самого ПЦ. Ее обоснование и расчеты локальных структур проделаны совместно с А.Е. Никифоровым.

Диссертационная работа выполнена в рамках общей научно-исследовательской работы кафедры компьютерной физики УрГУ и отдела оптоэлектроники НИИ ФПМ при УрГУ, тема 2.6.6 “Исследование спиновой анизотропии, сверхтонких, квадрупольных и обменных взаимодействий в магниторазбавленных кристаллах с d- и f-металлами”; деятельность группы, в которой работает автор, поддерживалась грантом CRDF № REC-005.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит введение, 8 глав (всего 235 страниц), включая 27 рисунков, 37 таблиц и списка цитируемой литературы из 208 наименований.

Основное содержание работы.

Во введении обосновываются актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулированы цели работы, новизна и практическая ценность полученных результатов. Сформулированы положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы.

В первой главе описаны эффекты дискретного, отрицательного дискретного и радиочастотного дискретного насыщения (ДН, ОДН, РЧДН), которые мы наблюдали при импульсном насыщении неоднородно уширенных СТС компонент линий ЭПР. В общем своем проявлении они аналогичны тем, что наблюдались при исследованиях лигандной сверхтонкой структуры [1].

В наших экспериментах по импульсному насыщению СТС нечетных изотопов Gd^{3+} в $Pb_5Ge_3O_{11}$ было обнаружено, что насыщение в точках по магнитному полю, соответствующих положениям запрещенных (ЗП) электронных переходов, приводит

к появлению двух провалов ДН на ближайших компонентах СТС (это разрешенные переходы (РП)) сигналов ЭПР (рис.1.1). Расположение провалов в таких спектрах ДН определяется параметрами тензора СТВ A_i и ядерной зеемановской частотой $\omega_n = g_n \beta_n H = \gamma H$. Появление спектра ДН, после импульсного СВЧ насыщения линий ЭПР возможно лишь тогда, когда вероятности ЗП ($|\Delta M = 1|$, $|\Delta m = 1|$) $W_{ЗП} \neq 0$ (M и m – z-проекции электронного S и ядерного I спинов) [2]. Однако для нечетных изотопов Gd^{3+} в исследованных нами кристаллах относительные вероятности $W_{РП} = 1$, $W_{ЗП} \approx 10^{-8}$ в экстремальной ориентации H (угол ϑ между главной осью локальной симметрии ПЦ и H равен 0) и СТС сформирована РП. Как показали исследования и оценки W , слабая мозаичность кристаллов, низкосимметричные искажения приводят к значительному увеличению $W_{ЗП}$, поэтому насыщение ЗП мощными СВЧ импульсами заметно уменьшает разность населенностей Δn для РП, а спектр ДН наблюдается на интенсивных компонентах СТС на частотах

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \omega_0 - (M-1)A_Z + \gamma H, & \omega_2 &= \omega_0 - MA_Z + \gamma H, \\ \omega'_1 &= \omega'_0 + MA_Z - \gamma H, & \omega'_2 &= \omega'_0 + (M-1)A_Z - \gamma H. \end{aligned} \quad (1.2)$$

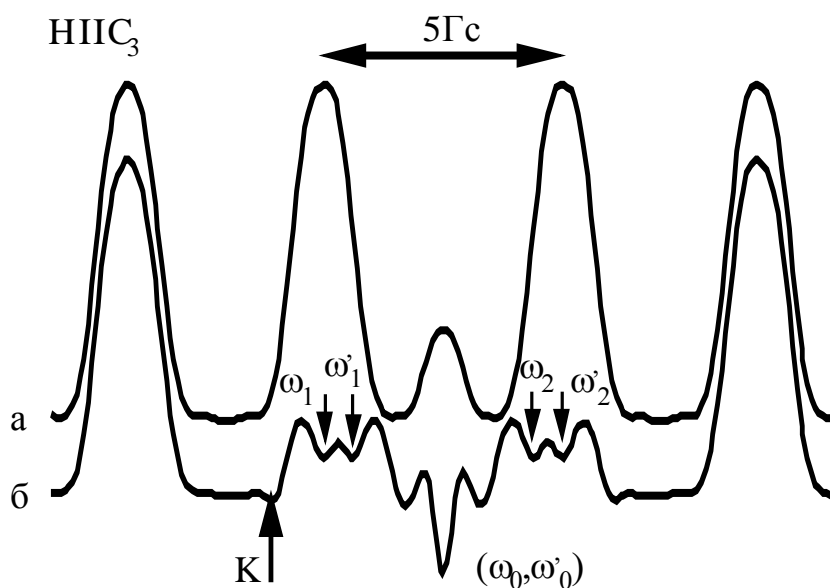


Рис.1.1. Спектр ДН, связанный с СТС электронного перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ $^{157}Gd^{3+}$ в $Pb_5Ge_3O_{11}$ при $\vartheta=0$. а-ненасыщенные, б-насыщенные импульсом СВЧ ЗП в момент К. Стрелки сверху указывают на провалы ДН.

Однако, мощность импульсной накачки не единственное условие наблюдения ДН на СТС. Влияние релаксационных процессов, приводит к условиям, требующим, чтобы промежуток времени t между моментом насыщения в точке К и моментами наблюдения провалов, был меньше времен спин-решеточной T_1 и перекрестной T_{12} релаксаций. Частота насыщения ω_0 должна попадать в полосу пропускания резонатора СВЧ, следовательно, при высокой его добротности она не может

отличаться от частоты наблюдения ω больше, чем на десятки мегагерц. С другой стороны, константы СТВ A_i ($i=x,y,z$) для разных ПЦ достигают сотен мегагерц, что естественно ограничивает возможности наблюдения спектров ДН, а $|\omega_0 - \omega| \sim MA_i$ имеет верхнюю границу, определяемую конкретным резонатором.

Все это справедливо для спектров ЭПР в области сильных магнитных полей, где положения уровней энергии $E(H)$ линейная функция. В слабых и промежуточных магнитных полях, где $E(H)$ нелинейна и существуют области вырожденных состояний (пересечение уровней энергии), также могут наблюдаться спектры ДН на СТС, даже при больших значениях A_i . Примером такого случая служат наши исследования СТВ Mn^{2+} в ГС, где $A_z \sim A_x \sim 240$ мГц. В этих ситуациях спектры ДН возникают за счет насыщения как РП, так и ЗП.

$$\theta = 5^\circ$$

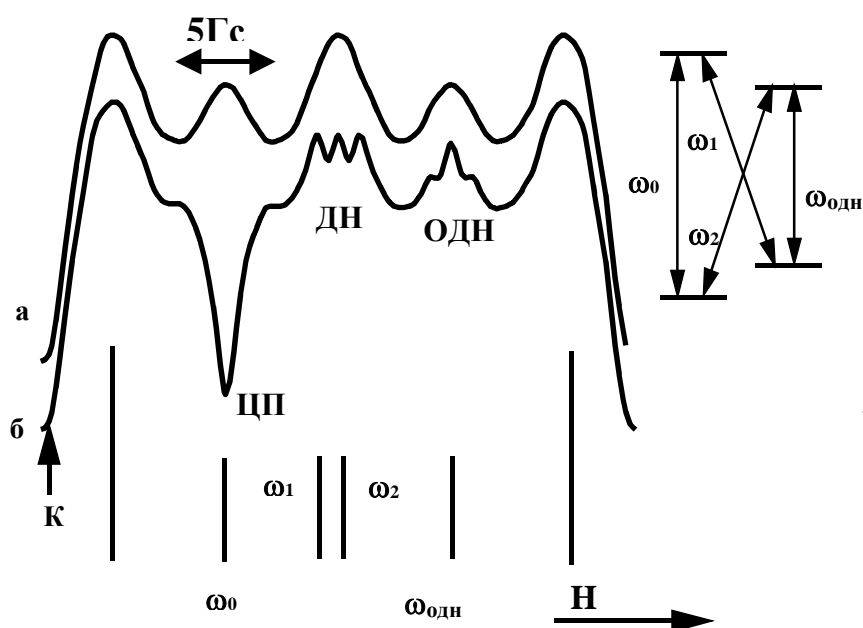


Рис.1.2. Эффекты ДН и ОДН, наблюдаемые на электронном переходе $1/2 \leftrightarrow -1/2$ $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ при $\theta = 5^\circ$. Вертикальные линии (их длина $\approx W$) - расчетная структура этого перехода.

В случаях, когда СТС сформирована РП и ЗП (для $^{155,157}\text{Gd}^{3+}$ в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ при $\theta \neq 0, 90^\circ$) импульсное насыщение приводит как к спектру ДН, так и к областям с увеличенной интенсивностью по сравнению с равновесной. Ширина их близка к ширине провалов ДН, а положение также пропорционально константам СТВ. Этот эффект был назван нами “отрицательным” ДН (ОДН). Ранее в теоретической работе по ДН в ЛСТВ [3] было предсказано появление таких эффектов. Суть этого эффекта можно понять на примере простой четырехуровневой системы (рис.1.2). Насыщение на частоте ω_0 перехода $M, m \leftrightarrow M-1, m$ приведет к появлению ЦП (ω_0) и провалов ДН на частотах ω_1 и ω_2 ($W_{\text{ЗП}} \sim W_{\text{РП}}$). После окончания действия импульса насыщения спиновая система будет возвращаться к равновесному по температуре состоянию с

временами T_1 и T_x (T_x - время релаксации, устанавливающее равновесие в населенностях уровней, связанных с ЗП). Решение системы кинетических уравнений в четырехуровневой системы после окончания импульса насыщения [2,4] и при действии только релаксационных процессов показывает, что при $W_{\text{РП}}=W_{\text{ЗП}}$ $\Delta n(t)$ для уровней $M, m-1$ и $M-1, m-1$

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) + 0.25\Delta n(0)[\exp(-2t/T_1(\exp(-\delta)+1)) + \exp(-2t \exp(-\delta) / T_1(\exp(-\delta)+1)) - 2\exp(-2t/T_1)], \quad (1.2),$$

где $\delta = \omega_0 / kT$. При $T=2\text{K}$ и $\omega_0 = 9140\text{МГц}$ $\Delta n(t)$ имеет максимум при $0.7T_1$. На рассмотренном электронном переходе (рис.1.2) $W_{\text{ЗП}}=W_{\text{РП}}$ реализуется при $\vartheta \approx 5^\circ$. Эффект ОДН наблюдается наиболее четко в этой ориентации, что соответствует расчету. Поскольку указанные вероятности имеют близкие значения для разных переходов и в довольно широком диапазоне углов ϑ ($\vartheta \neq 0$), область наблюдения ОДН довольно широка.

Эффект изменения спектра ДН под действием резонансного для ядерных спинов РЧ поля (эффект РЧДН) [5] на СТС проявляется двояко: как ослабление одного и усиление другого провала ДН при насыщении ЗП (аналог лигандного РЧДН), либо в возникновении индуцированного провала на СТС компоненте при насыщении РП (соседней компоненты).

Такие эффекты мы наблюдали на СТС линий ЭПР всех примесных центров, где проявлялся эффект ДН. Качественное объяснение РЧДН на СТС аналогично тому, что объясняет эффект на лигандной структуре. Точность определения расщеплений в системе уровней энергии при использовании эффекта РЧДН приближается к точности обычного ДЭЯР. Интенсивность сигналов РЧДН, наблюдаемых за время меньшее, чем T_1 , достигает десятки процентов интенсивности СТС компонент, в то время как в стационарном ДЭЯР относительная интенсивность сигналов часто $\sim 1-10\%$ [2] и в сильной степени зависит от соотношения различных релаксационных процессов.

На основе проведенных исследований импульсных эффектов, впервые экспериментально наблюдаемых при насыщении СТС компонент линий ЭПР, предложены новые методики изучения СТВ. Они использованы нами при исследованиях СТВ нечетных изотопов Gd^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} в разных кристаллах.

В главе 2 описан новый эффект, наблюдаемый на сигналах ЭПР нечетных изотопов разных ПЦ в кристаллах. На насыщенной компоненте СТС при отсутствии модуляции внешнего магнитного поля возникают периодические, спадающие со временем осцилляции (нутации) сигнала поглощения в момент действия импульса резонансного РЧ поля. СВЧ насыщение может быть непрерывным, либо импульсным. Эффект, названный нами нутационным ДЭЯР, наблюдается во временном масштабе (рис.2.1). Он является проявлением изменений локальных магнитных полей на электронных спинах за счет нутационного движения ядерной намагниченности в условиях двойного резонанса. К моменту обнаружения обсуждаемого эффекта в ЯМР [6] и в других областях магнитной спектроскопии были хорошо известны явления, связанные с нестационарными переходными нутациями (ПН) спиновой намагниченности. Они возникают при неадиабатическом

изменении внешних условий и представляют переход квантовой системы спинов к новому квазиравновесному состоянию. Поскольку наш эффект появлялся при импульсном (неадиабатическом) возбуждении системы ядерных спинов, было понятно, что он связан с временным изменением населенностей уровней энергии для связанной СТВ системы электронных и ядерных спинов. Из экспериментов установлено, что амплитуда ПН пропорциональна интенсивности сигнала ЭПР в данной точке по магнитному полю. При увеличении H_1 период нутаций T_n уменьшался. Начальная фаза нутаций соответствовала увеличению поглощения мощности СВЧ (рис.2.1) при насыщении разрешенных ЭПР переходов. При насыщении ЗП наблюдались как положительная, так и отрицательная фазы, в зависимости от того, какой электронный переход был в состоянии насыщения. При уменьшении амплитуды РЧ поля T_n увеличивался и, в конечном итоге, нутации

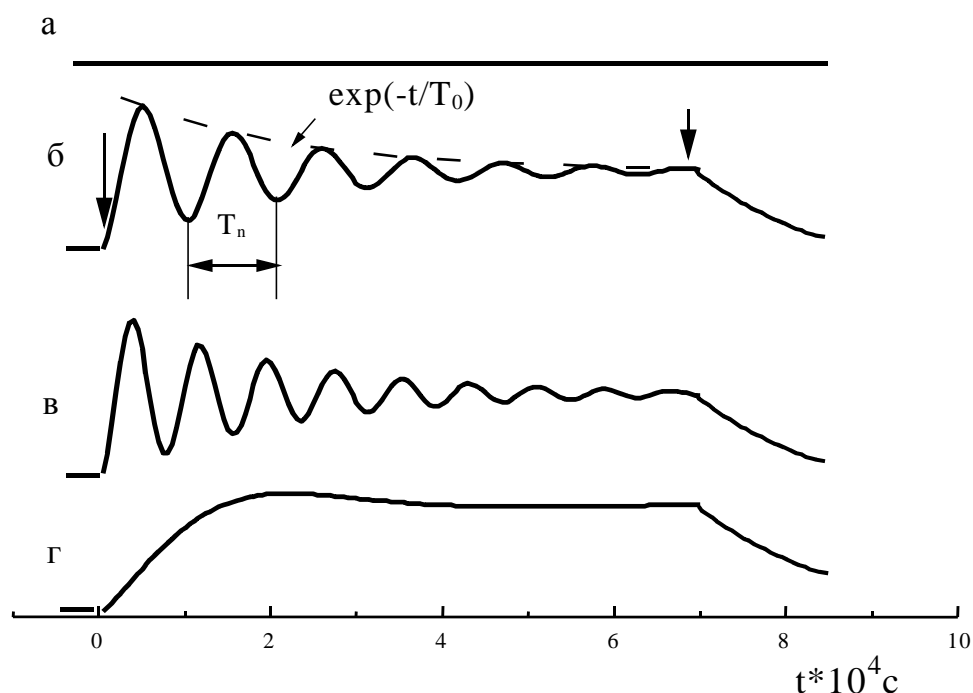


Рис.2.1. Вид сигналов нутационного ДЭЯР при действии непрерывного СВЧ и импульсного РЧ полей на СТС компоненту с $m=1/2$ ЭПР перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в германате свинца ($\text{H} \parallel \text{C}_3$). а- $\nu=7.490\text{МГц}$, б- $\nu(\text{M})=7.900\text{МГц}$, в- $\nu(\text{M}-1)=7.190\text{МГц}$, г- $\nu(\text{M})=7.900\text{МГц}$. Амплитуда РЧ поля $H_1(\text{г}) < 0.2 H_1(\text{б,в})$. Возбуждается ядерный переход $1/2 \leftrightarrow -1/2$. Стрелки указывают на начало и конец импульса РЧ поля.

исчезали, но наблюдалось аperiодическое резонансное изменение величины поглощаемой СВЧ мощности (рис.2.1г). Укорочение длительности РЧ импульса приводило к ограничению картины его задним фронтом. T_n проходил через максимум, наблюдаемый на частоте ν_0 , соответствующей центру сигналов ДЭЯР, РЧДН и описывался выражением:

$$T_n = 1/\Omega = [(\gamma H_{1\text{eff}})^2 + (\nu_0 - \nu)^2]^{-1/2} \quad (2.1).$$

Частота нутаций Ω определялась также проекцией M электронного уровня, с которым связан возбуждаемый ядерный переход (рис.2.1 б,в, 2.2) и конкретным ядерным переходом. Эффект наблюдался нами на СТС нечетных изотопов Gd^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} в $Pb_5Ge_3O_{11}$, Mn^{2+} в ZnS , MgO , $CaCO_3$, Gd^{3+} в CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 , BaF_2 (здесь ПН наблюдались и на лигандных ядерных частотах F^{19}), $CaWO_4$, $CaMoO_4$, $PbMoO_4$, YVO_4 . Внешние его проявления аналогичны во всех этих материалах, кроме Mn^{2+} в $Pb_5Ge_3O_{11}$, где ПН на СТС компонентах ограничены по амплитуде H_1 как снизу, так и сверху. Проведенные нами измерения амплитуд РЧ поля в системе РЧ подсветки, находящейся в СВЧ резонаторе, с помощью пробной катушки, показали, что для объяснения наблюдаемых частот Ω необходимо, чтобы величина радиочастотного поля, действующего на ядра ПЦ, была на 1-2 порядка больше, чем амплитуда РЧ поля в катушке.

Эффект проявления ПН исследовался нами и при воздействия на систему ядерных спинов двух резонансных частот, т.е. в условиях тройного резонанса [2,7]. Наблюдение ПН в условиях тройного резонанса позволяло не только сепарировать наборы резонансных частот, но и повышать чувствительность метода, что всегда актуально для слабых сигналов.

Временное изменение интенсивности насыщенных СТС компонент сигналов ЭПР в виде затухающих переходных нутаций можно объяснить следующим образом. Нутационное движение компонент ядерной намагниченности после неадиабатического включения большого по амплитуде резонансного РЧ поля определяют локальные магнитные поля $H_{лок}$ на электронных спинах. $M_{x,y}$ -компоненты ядерной намагниченности осциллируют с частотами $\sim 1-10$ МГц $> 1/T_2$ и система электронных спинов [2,4,6,7] не успевает подстраиваться к их быстрым изменениям. Однако медленные временные нутации M_z -компонент с частотами $\Omega \sim 10$ кГц воспринимаются системой электронных спинов, как изменения $H_{лок}$. Эти временные колебания $H_{лок}$ с частотой Раби (выр.,аналогичное 2.1) из-за механизма сдвига спин-пакетов воспринимаются системой электронных спинов, как изменения локальных полей, что приводит к временным сигналам в виде осцилляций поглощаемой СВЧ мощности. Наши исследования проявлений эффекта ПН при увеличении концентрации нечетных изотопов Gd^{3+} в $Pb_5Ge_3O_{11}$ показали, что при релаксационном механизме ДЭЯР [2,7] эффект в виде ПН не наблюдаем.

Экспериментальные измерения показали, что затухание процесса ПН идет за счет электронной релаксации. Электронная спин-система в виде отдельных спин-пакетов должна успевать подстраиваться к изменениям $H_{лок}$, как целое, а это приводит к условию $1/\Omega > T_2$ - времени спин-спиновой релаксации, т.е. к ограничению сверху по частоте нутаций. Оценка времен электронных релаксаций указывает, что для ГС с Mn^{2+} это условие нарушается при больших H_1 . Отсутствие же ПН при малых амплитудах РЧ поля в различных материалах связано с тем, что релаксационный спад ПН короче периода нутаций и можно наблюдать лишь часть первого периода. Анализ вида сигналов нутационного ДЭЯР с точки зрения изменения населенностей электронно-ядерной системы качественно подтвердил наблюдаемые проявления эффекта ПН.

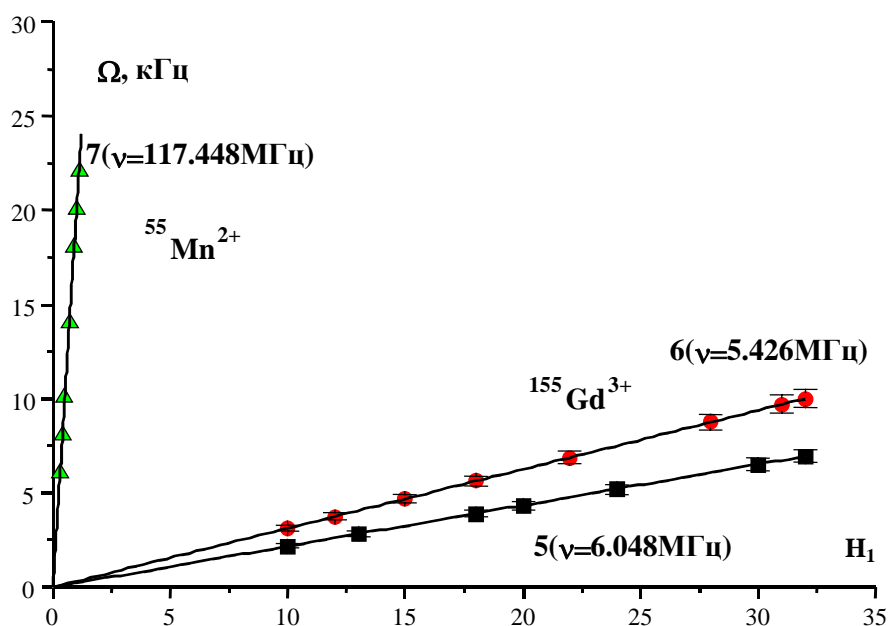


Рис.2.2. Зависимость частот ПН для ядерного перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ от амплитуды (в отн.ед.) H_1 РЧ поля в катушке для $^{155}\text{Gd}^{3+}$ в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Переход $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ($1-M=1/2$, $2-M=-1/2$). Для сравнения показана такая же зависимость для Mn^{2+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (3)-ЭПР переход $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ($M=1/2$) и аналогичный ядерный переход.

Детальные измерения Ω на разных ЭПР переходах нечетных изотопов Gd^{3+} и Cr^{3+} , Mn^{2+} в ГС и кубических центрах $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в MeF_2 показали, что Ω зависят от значений $M' = \langle \Psi_i | S_z | \Psi_i \rangle$ и от того, какой именно ядерный переход возбуждается. Усилением действующего на ядерные спины РЧ поля за счет СТВ, хорошо известно [2], и определяется смешиванием электронно-ядерных состояний. Из экспериментов получено, что для каждого изотопа Gd^{3+} отношения Ω , связанных с разными M , совпадают с отношением коэффициентов K усиления РЧ поля, а величины $\Omega^{157}/\Omega^{155}=1.4(1)$ для одинаковых СТС компонент любого ЭПР перехода - с отношением $(K\gamma)^{157}/(K\gamma)^{155}=1.314(7)$. Аналогичный вывод был сделан и для других ПЦ. Таким образом, значения частот ПН с точностью до экспериментальных ошибок определяются амплитудой РЧ поля в катушке, умноженной на коэффициент усиления.

Анализ экспериментальных результатов исследования характерных проявлений ПН и величин частот Ω позволяет сделать такое заключение: переходные временные нутации сигналов ЭПР определяются нутационным движением ядерных спинов в условиях двойного резонанса, приводящим к изменениям от $H_{\text{лок}}$. Движение системы ядерных спинов происходит под действием резонансного переменного магнитного поля, усиленного за счет СТВ. Это подтверждается наблюдениями ПН в разных кристаллах с различными ПЦ и в любых ориентациях внешнего поля H . Измеренные частоты практически всегда находились в соответствии с рассчитанными коэффициентами усиления K .

Описанный в данной главе эффект ПН (нутаационный ДЭЯР), можно считать еще одним способом исследований электронно-ядерных взаимодействий (как СТВ, так и ЛСТВ), наряду с ДЭЯР, эхо-ДЭЯР и РЧДН, причем точность визуальной регистрации резонансных частот достигает единиц кГц. Недостаток нутаационного ДЭЯР в исследованиях ЛСТВ, особенно для удаленных ядер, где резонансные частоты отличаются на несколько кГц, а коэффициенты усиления малы, заключается в малом их разрешении при визуальной регистрации ПН, однако такая проблема стоит часто и в стационарном ДЭЯР.

Наряду с изучением энергетической структуры, связанной с СТВ и ЛСТВ, такой метод может быть использован для прямого измерения действующих на ядерные спины величин РЧ полей, что часто необходимо при теоретических и экспериментальных исследованиях механизмов ДЭЯР.

В главе 3 описаны исследования спектров ЭПР, ДН, РЧДН и нутаационного ДЭЯР Gd^{3+} в $Pb_5Ge_3O_{11}$ при температурах $T=1.8-4.2K$. Были определены константы спинового гамильтониана (СГ), поскольку они необходимы при численных расчетах частотных спектров двойных резонансов. Для описания спектров ДЭЯР использовался формализм обобщенного СГ [2,7].

Кристаллы сегнетоэлектрика $Pb_5Ge_3O_{11}$ (переход в парафазу при 480K) с примесью Gd^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} были выращены методом Чохральского. Все наши исследования проводились в 3см СВЧ диапазоне при низких температурах, т.е. в сегнетофазе, где пространственная группа $P3(C_3^1)$ [8]. Спонтанная поляризация направлена вдоль оптической оси кристалла (C_3).

Исследовался наиболее интенсивный тригональный спектр ЭПР ГС, легированного четными и нечетными изотопами Gd^{3+} (концентрация $C=0.0005-0.06$ мольных % Gd_2O_3). Необходимая добавка к СГ для описания СТВ и КВ нечетных изотопов Gd^{3+} была взята в виде:

$$H_n = SAI + P_2^0 O_2^0(I) - g_n \beta_n (HI) + A_1 O_3^0(S) O_1^0(I) + A_2 [O_3^1(S) O_1^1(I) + \Omega_3^1(S) \Omega_1^1(I)] \quad (3.1),$$

где SAI - СТВ, $P_2^0 O_2^0(I)$ -КВ (далее $A_x = A_y = A_{\perp}$, $P_2^0 = P$), остальные - это кубичные по S члены СТВ, полученные из обобщенного СГ [2,7].

Детальные исследования СТС ЭПР переходов при разных ориентациях H , ДН и численные расчеты вероятностей переходов позволили объяснить аномальные изменения вида СТС, указав на необходимость учета КВ с константой $|P| > |A_{\perp}|$ [9]. Было замечено, что при $H \perp C_3$ центральная, наиболее интенсивная группа, асимметрична, причем величина и направление синхронного сдвига двух слившихся компонент зависят как от величины, так и от относительных знаков P , A_{\perp} , а также от проекций M электронного спина, характеризующих наблюдаемый переход.

ДН, ОДН наблюдались на некоторых ЭПР переходах, хотя численные оценки при $\vartheta = 0$ для перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ дают $W_{3п} \sim 10^{-8}$ ($\Delta M=1$, $\Delta m = -1$) и 10^{-10} ($\Delta M=1$, $\Delta m = 1$). Этого мало для насыщения ЗП при нашей СВЧ мощности ~ 25 мВт. На эксперименте было обнаружено, что при очень малой разориентации провалы ДН резко усиливаются. Оценки показали, что при $\vartheta = 0.1^\circ$ $W_{3п} = 5 \cdot 10^{-4}$. Поскольку нам

не удавалось добиться такой ориентации образцов, при которой исчезал бы спектр ДН, мы предположили наличие слабой мозаичности в наших образцах. Кроме мозаичности, возможны малые искажения локальной симметрии ПЦ за счет далеких зарядокомпенсирующих дефектов, уширяющих линии ЭПР. Оба этих механизма существенно увеличивают $W_{\text{зп}}$ при $\vartheta=0$. Во всех ориентациях внешнего магнитного поля спектры ДН, РЧДН и нутационный ДЭЯР наблюдались только на интенсивной центральной группе компонент СТС всех ЭПР переходов. Исследования этих эффектов в различных ориентациях магнитного поля дали массив экспериментальных частот ядерных переходов (>30), позволивший определить параметры $H_{\text{СТВ}}$. В таблице 3.1 приведены константы СТВ для нечетных изотопов Gd^{3+} , полученные численной минимизацией среднеквадратичных отклонений экспериментальных и расчетных частот РЧДН и нутационного ДЭЯР при вариации параметров гамильтониана. В измеренные частоты константа P не дает прямого вклада, тем не менее, из-за сильного смешивания электронно-ядерных состояний ее влияние достаточно заметно, хотя точность ее определения не очень велика.

Таблица 3.1. Константы (в МГц) СТВ и КВ для нечетных изотопов Gd^{3+} в германате свинца ($T=1.8\text{K}$).

Примесный центр	$^{157}\text{Gd}^{3+}$	$^{155}\text{Gd}^{3+}$
g_n	-0.2254 (12)	-0.1718 (18)
$A_x = A_{\perp}$	14.5646 (14)	11.0933 (12)
A_z	14.9824 (17)	11.4146 (20)
P	-220 (2)	-208 (3)
$A_1 \cdot 10^4$	-3 (1)	-3 (2)
$A_2 \cdot 10^4$	4 (2)	6 (2)
P^{157}/P^{155}	1.057 (15)	

Таким образом, наблюдаемые драматические изменения СТС линий ЭПР при $\vartheta \neq 0$ объясняются большим КВ. Изучение угловых вариаций СТС линий ЭПР позволяет также определить как величину константы КВ, так и ее знак, сделать вывод о том, что причиной возникновения спектров ДН на разных ЭПР переходах $\text{H} \parallel \text{C}_3$ является реальная структура кристалла ГС. Нутационный ДЭЯР и РЧДН позволили определить параметры СТВ для $^{155}\text{Gd}^{3+}$ и $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в ГС с точностью, близкой к точности стационарного ДЭЯР. Определены нелинейные по S параметры СТВ, входящие в обобщенный гамильтониан.

В главе 4 приведены результаты экспериментальных исследований как спектров ЭПР, так ДН, РЧДН и нутационного ДЭЯР для определения параметров СТВ, КВ нечетных изотопов Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Одной из задач изложенных здесь исследований было расширение круга ПЦ в кристаллах для апробация импульсных методик.

Как и при комнатной температуре при $T=1.8\text{K}$ наблюдаются аксиальные спектры ЭПР Mn^{2+} , Cr^{3+} в ГС, для Cu^{2+} -триклинный. Определены параметры СГ

этих центров. Показано, что исследование частотных зависимостей СТС спектра ЭПР Mn^{2+} в районе случайного вырождения электронных состояний позволяет определить относительные знаки параметров СТВ и начального расщепления.

При импульсном СВЧ насыщении СТС компонент ЭПР переходов Mn^{2+} (в разных ориентациях) на некоторых из них, наблюдался спектр ДН, связанный с насыщением ЗП, что говорит о неоднородном уширении. Показано, что возможность наблюдать ДН на одной СТС компоненте обусловлена тем, что расщепление некоторых электронно-ядерных подуровней за счет СТВ мало при $\vartheta = 0, 90^\circ$ и таково, что разность частот РП и ЗП порядка ширины сигналов ЭПР. На рис.4.1 показаны спектры ДН, наблюдаемые на высокополевом переходе при $\vartheta=90^\circ$. Здесь $W_{\text{зп}} \sim 10^{-(2-6)}$. Различия в спектрах ДН на выбранной СТС компоненте при увеличении и уменьшении H объясняется разным числом ЗП с частотами $\omega > \omega_0$ и $\omega < \omega_0$, где ω_0 частота импульсного насыщения. Поскольку каждая компонента-это суперпозиция одного РП и разного числа ЗП, то и спектры ДН на них отличаются. При $\vartheta=0$ вероятность $W_{\text{зп}} \sim 10^{-10}$, но при $\vartheta=0.01^\circ$ $W_{\text{зп}} \sim 10^{-2}$, т.е. величина, достаточная для насыщения таких переходов. Увеличение глубины провала ДН при

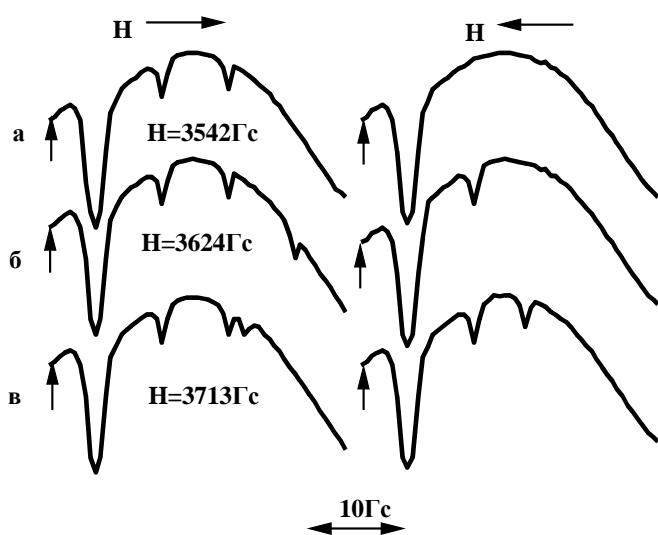


Рис.4.1. Спектр ДН, наблюдаемый на трех компонентах СТС Mn^{2+} в ГС ($\vartheta=90^\circ$) при увеличении (\rightarrow) и уменьшении (\leftarrow) внешнего магнитного поля.

разориентации коррелирует с увеличением $W_{\text{зп}}$. Таким образом, как и для Gd^{3+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, одна из возможных причин наблюдения спектра ДН - это мозаичность кристаллов и малые низкосимметричные искажения, что сказывается на интенсивности и асимметрии ЭПР сигналов в областях, где $E(H)$ нелинейна.

Эффект РЧДН и нутационный ДЭЯР, которые хорошо наблюдаются в этих примесных кристаллах, позволяют определить параметры СТВ с ошибками, близкими к стационарному ДЭЯР. Полученные параметры СТВ приведены в таблице 4.1.

Температурные исследования ЭПР Cu^{2+} указали на нецентральное положение ПЦ в тригональной позиции ГС. Было предположено, что основной спектр связан с ПЦ, замещающими узлы Pb4-Pb9, причем искажения, понижающие симметрию окружения происходят в плоскости $\perp C_3$. СТС компоненты Cu^{2+} неоднородно

уширены, но эффект ДН отсутствовал. Наблюдался нутационный ДЭЯР в виде временных аperiодических изменений сигналов поглощения.

Таблица 4.1. Константы СТВ и КВ (в МГц) для ПЦ в германате свинца (T=1.8K)

Примесный центр	$^{55}\text{Mn}^{2+}$	$^{53}\text{Cr}^{3+}$	$^{63}\text{Cu}^{2+}$
g_n	табл.	-0.313(13)	табл.
$A_{ }$	-246.6(7)	56.01(7)	371.2(5)
A_{\perp}	-252.6(6)	49.96(7)	$A_x \approx A_y = 26(4)$
$A(s)$	-250.6(7)	51.98(7)	141.1(5)
$A(p)$	2.0(7)	2.02(7)	114.9(5)
P	2.4(2)	-1.30(2)	-17.3(5)

Исследования ЭПР, температурных зависимостей вида спектров и параметров СГ показали, что ПЦ Gd^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} в ГС замещают Pb^{2+} в позициях с локальной симметрией не ниже тригональной (**Pb4 - Pb9**) [8]. Исследования СТВ дают дополнительные указания на то, что Gd^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} имеют одинаковое по числу ближайших лигандов окружение, т.е. расположены в одинаковых узлах. Это предположение опирается на величины изотропных констант $A(s)$ для всех трех примесных ионов, которые характерны для шестерного кислородного окружению [7,10], а в ГС это позиции **Pb7**. Что касается Cu^{2+} , то здесь однозначного выбора нет, однако, если следовать существующему мнению о том, что ионы группы железа легко внедряются в узлы кристаллов с шестерной координацией, то и этот ПЦ замещает **Pb7**.

В заключении можно сказать, что импульсные методы исследований СТВ успешно применимы к ПЦ группы железа. Анализ их экспериментальных проявлений подтверждает вывод о наличии в кристаллах ГС мозаичности и других несовершенства кристаллической решетки, приводящие к малым ромбическим искажениям.

В главе 5 изложены результаты наших исследований спектров ЭПР и нутационного ДЭЯР, которые были затем использованы для анализа внутренней связи в полных наборах параметров второго ранга феноменологических гамильтонианов: кристаллического поля (A_2^0), начального расщепления (b_2^0) и КВ (P_2^0). Вопрос о соотношениях таких параметров важен тем, что любая взаимосвязь между $Z_2^0 = \{A_2^0, b_2^0, P_2^0\}$ может указать на общность основных механизмов, приводящих к штарковским расщеплениям.

В кристаллах CaWO_4 , CaMoO_4 , PbMoO_4 , YVO_4 при импульсном СВЧ насыщении СТС компонент сигналов ЭПР Gd^{3+} наблюдался спектр ДН, РЧДН, также как и. нутационный ДЭЯР, которые использовались для определения параметров СТВ и КВ. В СТС этих материалов была хорошо заметна асимметрия положений компонент, что позволило определить знак и величину параметра КВ. В $\text{MeF}_2:\text{Gd}^{3+}$ изучался только нутационный ДЭЯР. Для всех ПЦ были записаны добавки к СГ,

необходимые для описания СТВ, с включением нелинейных по S членов. Несовершенства кристаллических решеток увеличивали ширину сигналов нутационного ДЭЯР, особенно на ядерных переходах с $|m|=3/2$.

В таблице 5.1 приведены экспериментально измеренные наборы Z_2^0 для $^{157}\text{Gd}^{3+}$, куда включены и наши результаты, для тех кристаллов, где измерены константы A_2^0 -эффективного одночастичного потенциала КП Gd^{3+} , или хотя бы для соседних к нему из ряда РЗМ ионов. Каждая часть таблицы построена для одного типа ближайших анионов. Видно, что параметры второго ранга Z_2^0 феноменологических гамильтонианов в большом числе разных по симметрии кристаллов, коррелируют

Таблица 5.1. Параметры кристаллического поля, начального расщепления и квадрупольного взаимодействия (в см^{-1}) $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в различных кристаллах.

крист.	лок. симм.	A_2^0	$b_2^0 (*10^4)$	$P_2^0 (*10^4)$	ПЦ
Y_2O_3	$\bar{3}$	-850	1604	± 63.7	Gd^{3+}
La_2O_3	3m	-417	± 1310		Eu^{3+}
LiNbO_3	3	-350	1260		Eu^{3+}
LiNbO_3	3	-350	1185		Eu^{3+}
LaAlO_3	3m	-110	479		Eu^{3+}
YVO_4	$\bar{4}2\text{m}$	-103	-479.7(6)	19.562(2)	Er^{3+}
ZrSiO_4	$\bar{4}2\text{m}$	-65	-352		Er^{3+}
YPO_4	$\bar{4}2\text{m}$	181	-728	± 17.9	Eu^{3+}
PbMoO_4	$\bar{4}$	214	-833.9(4)	-16.788(3)	Nd^{3+}
CaMoO_4	$\bar{4}$	247	-877.9(6)	-21.376(2)	Yb^{3+}
CaWO_4	$\bar{4}$	233	-919.6(4)	-21.136(3)	Tb^{3+}
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\bar{3}\text{m}$	$\pm(340-620)$	± 1409	$-(63.2-69.2)$	Gd^{3+}
KY_3F_{10}	4mm	-264	± 809		Eu^{3+}
LiYF_4	$\bar{4}$	180	-830		Eu^{3+}
SrF_2	4mm	200	-1221.9(1.1)	-9.549(4)	Gd^{3+}
CaF_2	4mm	332	-1570.3(1.1)	-21.047(4)	Gd^{3+}

между собой. В литературе ранее указывалось на взаимозависимость двух из них (A_2^0 , и b_2^0) [4,7,11], причем в разных моделях КП. Наборы, где известен знак b_2^0 , расположены в таб.5.1 по порядку убывания этих значений. При этом, как видно, ряд A_2^0 имеет тенденцию к возрастанию, как и соответствующие значения P_2^0 с известными знаками. Хотя разнообразие кристаллов в таб.5.1 показывает, что такая корреляция мало зависит от катионов, входящих в эти кристаллы, однако распределение электронной плотности в кристаллах определяется в равной степени как катионами, так и анионами. Такие соображения должны быть включены в общую модель рассматриваемых кристаллических полей, поэтому в кристаллах с примесью Gd^{3+} , где наблюдается корреляция, окружение ПЦ можно разделить на две области, играющие различную роль в создании этих полей. Одна из них - это сфера с радиусом порядка расстояний до ближайших анионов, определяющая в значительной степени величины Z_2^0 и наличие корреляции, вторая - оставшаяся

часть кристалла, дающая очень малые вклады в эти параметры, что не нарушает корреляцию. Существенное нарушение корреляции заметно в кристаллах, где в ближайшем окружении ПЦ имеются молекулярные группы, анионы разной природы ($\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$, T_1 , T_2 -центры в MeF_2), либо в тех, где замещение гетеровалентное, а компенсатор расположен не в первой сфере окружения ($\text{T}_4\text{-MeF}_2$). Возможно, все это и является причиной нарушения корреляции.

Для количественного обоснования корреляции, необходимо рассмотреть реальные физические взаимодействия. Одним из вариантов такого обоснования для кристаллических полей может быть использована суперпозиционная модель КП Ньюмена [11]. Тогда

$$Z_2^0 = \sum_i [Z_{2P}(\mathbf{R}_0)(\mathbf{R}_0/\mathbf{R}_i)^3 + Z_{2S}(\mathbf{R}_0)(\mathbf{R}_0/\mathbf{R}_i)^{10}] K_2^0(\vartheta_i) \quad (5.1),$$

где $K_2^0(\vartheta_i) = (3\cos^2\vartheta_i - 1)/2$ - координационные фактора i -го лиганда, \mathbf{R}_i , ϑ_i - сферические координаты i -лиганда (0 на ПЦ), $Z_{2P}(\mathbf{R}_0)$ и $Z_{2S}(\mathbf{R}_0)$ являются вкладами, обусловленными полем “точечного” заряда лиганда и близкодействием (внутренние параметры модели) на расстоянии $\mathbf{R}_0 = 2.34 \text{ \AA}$ [12]. Отсюда следует, что Z_2^0 зависит от координат лигандов только через два структурных фактора $K_P = K_2^0(\vartheta_i)(\mathbf{R}_0/\mathbf{R}_i)^3$ и $K_S = K_2^0(\vartheta_i)(\mathbf{R}_0/\mathbf{R}_i)^{10}$.

Факт единой тенденции изменения параметров A_2^0 и b_2^0 естественным образом связан с подобием функций $A_2(\mathbf{R}_i)$ и $b_2(\mathbf{R}_i)$ и близким отношением $Z_{2P}(\mathbf{R}_0)/Z_{2S}(\mathbf{R}_0)$, равным $-2.4 (A_2^0)$ и $-1.9 (b_2^0)$ [12]. Проявление аналогичного изменения у P_2^0 можно интерпретировать как наличие подобных зависимостей у $P_2(\mathbf{R}_i)$, т.е. выр.(5.1) можно распространить на параметр P_2^0 .

Приближенно можно считать, что $P_{2P}(\mathbf{R}_0)/P_{2S}(\mathbf{R}_0) \approx A_{2P}(\mathbf{R}_0)/A_{2S}(\mathbf{R}_0)$. Тогда $k = P_2^0/A_2^0 \approx P_{2P}(\mathbf{R}_0)/A_{2P}(\mathbf{R}_0)$, т.е. мы предположили, что P_2^0 и A_2^0 пропорциональны. Такое допущение следует из таб. 5.1, если обратить внимание на то, что смена знаков у этих параметров происходит при переходе от одних и тех же центров к другим (они отличающихся от ПЦ, где меняет знак b_2^0). В верхней части таб. 5.1 (лиганды O^{2-}) отношение $k = -(7.5 \div 9.6 \cdot 10^{-6})$, если исключить YVO_4 , кристаллы с малыми значениями A_2^0 . Наиболее точные данные для A_2^0 и P_2^0 имеются для шеелитовых структур. Среднее значение для трех кристаллов (в 10^{-4} см^{-1}) $P_{2P}(\mathbf{R}_0) = -(172 \pm 14)$, тогда $P_{2S}(\mathbf{R}_0) = (71 \pm 6)$. Погрешности в полученных величинах конечно больше, поскольку A_2^0 в таб.5.1 взято для различных ионов, а разные оценки A_2^0 даже для одного ПЦ дают разброс $\sim 10\%$. В ряду РЗМ и в одной матрице эти величины также отличаются для соседних ионов не менее чем на 10% . Для проверки мы оценили величины P_2^0 для некоторых соединений из таб.5.1. Феноменологические структурные фактора $K_{P,S}$, как неизвестные, определены из выр. 5.1, взяв измеренные A_2^0 и b_2^0 . Получено (в 10^{-4} см^{-1}): P_2^0 в $(\text{Y}_2\text{O}_3) = 72$, $(\text{YPO}_4) = -15.5$, $(\text{YVO}_4) = 7.5$, $(\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7) = (-30-53)$. Для известных из литературы кристаллов: P_2^0 в $(\text{Y}(\text{OH})_3) = -14.5$, $(\text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = -6.2$, $(\text{Bi}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}) = 3$. Эти

величины близки к экспериментальным. Точно предсказаны знаки P_2^0 , даже для последних трех кристаллов с нарушением корреляции. Скорее всего, такой результат определяется феноменологическими факторами $K_{P,S}$, которые мы использовали. Они существенно отличаются от тех структурных факторов, которые определяются из координат лигандов, взятых для чистого кристалла. Вероятно, что в них "абсорбируются" вклады от взаимодействия ПЦ с лигандами из оставшейся части кристалла, от неточечных внешних по отношению к ПЦ зарядов, вклады из-за несферичности лигандов. Следует также принять во внимание смешивание с основного и возбужденных состояний как самого ПЦ, так и лигандов, за счет индуцированных на них дипольных моментов в низкосимметричных узлах, что может изменить "intrinsic" параметры. Далее показано, как можно описать экспериментальные результаты в рамках суперпозиционной модели с реальными структурными факторами с новыми "intrinsic" параметрами $Z_{2P,S}$.

Из вклада точечных зарядов лигандов в параметр P_2^0 , можно оценить γ_∞ - коэффициент антиэкранирования Штернхеймера.

$$P_{2P}(R_0) = - \frac{3QA_{2P}}{I(2I-1)}(1-\gamma_\infty)$$
 (здесь Q -квадрупольный момент ядра ^{157}Gd). Взяв $A_{2P}(R_0) = A_{2P} \cdot \langle r^2 \rangle_{4f4f}$ [12], имеем для $I=3/2$

$$k = \frac{P_{2P}(R_0)}{A_{2P}(R_0)} \approx -(1-\gamma_\infty) \frac{Q}{\langle r^2 \rangle_{4f4f}} \quad (5.2).$$

Тогда $\gamma_\infty = -(139 \pm 5)$. Это значение хотя и отличается от теоретического $\gamma_\infty = -61$, однако близко к другой оценке $\gamma_\infty = -172$ для Pr^{3+} , рассчитанного Ахмадом и Ньменом при учете межэлектронной корреляции в дополнении к взаимодействиям, рассмотренным Штернхеймером.

Аналогичные оценки сделаны для кристаллов с лигандами-фторами и получили $P_{2P}(R_0) = -90$, $P_{2S}(R_0) = 46$ (в 10^{-4} см^{-1}). Тогда среднее $\gamma_\infty \approx -(130 \pm 27)$, т.е. значение достаточно близкое к ранее определенному.

Оценивая сейчас P_2^0 для тригональных фторовых T_4 центрах, которые плохо подчиняются корреляции, мы получили (в 10^{-4} см^{-1}) $P_2^0(\text{SrF}_2) = -10.3$ и $P_2^0(\text{BaF}_2) = -10.0$, т.е. значения, близкие к экспериментальным. Этот результат вновь указывает на то, что феноменологические фактора неплохо описывают КВ, даже для центров, которые не подчиняются обсуждаемой корреляции.

Таким образом показано, что корреляция между параметрами второго ранга феноменологических гамильтонианов, описывающими штарковские расщепления основной конфигурации и основного состояния $^{157}\text{Gd}^{3+}$ существует в широком наборе кристаллов, по меньшей мере, с двумя типами анионов. Количественную связь между Z_2^0 можно получить в рамках суперпозиционной модели с помощью феноменологических факторов.

В главе 6 описаны наши исследования ЛСТВ примесных центров Gd^{3+} в MeF_2 с кубической локальной симметрией для определения релаксации решетки вблизи ПЦ. Экспериментальные исследования спектров ДЭЯР кубических ПЦ Gd^{3+} в MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) проводились на супергетеродинных спектрометрах в 3см

диапазоне при температурах $T=4.2$ и 1.8K . Необходимость новых измерений диктовалась тем, что у одних и тех же авторов для одинаковых примесных кристаллов были приведены разные данные. Оставался вопрос о том, как же меняются параметры ЛСТВ в ряду $\text{MeF}_2 : \text{Gd}^{3+}$, поскольку экспериментальные исследования позволяют получать их с точностью порядка 1%. ЛСТВ ближайших F^{19} (локальная симметрия C_{3v}) в кубических ПЦ Gd^{3+} в MeF_2 описывается аксиально-симметричным тензором [2,13]. Часть спинового гамильтониана, необходимого для описания ЛСТВ лигандов в локальной системе координат любого выделенного ядра (ось z параллельна оси связи ПЦ - F^{19} , ось x лежит в плоскости, содержащей ось связи и C_3), имеет вид:

$$\begin{aligned} H_n = & (A_s + 2A_p) \cdot O_1^0(S)O_1^0(I) + (A_s - A_p) \cdot O_1^1(S)O_1^1(I) + \\ & + (A_s - A_p) \cdot \Omega_1^1(S)\Omega_1^1(I) + (A_1 + 4A_2) \cdot O_3^0(S)O_1^0(I) + \\ & + (A_1 - 3A_2) \cdot (O_3^1(S)O_1^1(I) + \Omega_3^1(S)\Omega_1^1(I)) - g_n \beta_n \cdot (H_I) \end{aligned} \quad (6.1).$$

Все обозначения в (6.1) общеизвестны. Отметим, что в H_n мы оставляем лишь те члены S^3I , вклады которых в частоты ДЭЯР Gd^{3+} в MeF_2 больше ошибок измерений ($\geq 5\text{kHz}$). Константы ЛСТВ определялись стандартным способом, описанным ранее. Углы θ и φ , переводящие локальную систему координат любого ядра фтора в лабораторную (оси x, y, z || направлениям C_4 кристалла), входили в выражения для частот ДЭЯР и также определялись в процессе минимизации. Установка ориентаций осуществлялась по сигналам ДЭЯР для F^{19} второй координационной сферы, Точность установки углов не менее 0.1° .

ЛСТВ Gd^{3+} с ядрами фтора второй и более далеких координационных сфер описывается диполь-дипольным взаимодействием с константой A_d вне зависимости от локальной симметрии лиганда. Отсюда определены расстояния R до этих сфер. Получены радиальные и угловые смещения F^{19} , которые затухают к 4 сфере анионного окружения. Лишь в BaF_2 заметны радиальные смещения в этой сфере. Общая тенденция: это приближение F^{19} к ПЦ во всех кристаллах, кроме CdF_2 , и практически одинаковые угловые искажения $\Delta\theta = -(0.36-0.26)^\circ$ для ядер фтора во 2 сфере окружения ПЦ. Можно отметить, что углы ϑ между осью связи ПЦ- F^{19} всегда увеличиваются в этой сфере, что наблюдается также для Eu^{2+} в MeF_2 . Теоретические расчеты локальных решеточных искажений подтверждают эту тенденцию для в $\text{MeF}_2 : \text{Gd}^{3+}$.

Результаты ДЭЯР исследований, приведенные в табл. 6.1, относятся к ближайшим к ПЦ F^{19} . Показано, что отсутствие монотонной зависимости между параметрами ЛСТВ и решеточными постоянными a_0 связано с поляризацией лигандов [13,14]. Это приводит к смешиванию четных и нечетных электронных состояний анионов, что в свою очередь изменяет степень перекрывания по меньшей мере внешних электронов в паре ПЦ-лиганд, т.е. появляется дополнительный вклад в ЛСТВ, зависящий от d [13,14].

При объяснении немонотонного поведения параметров ЛСТВ, Бейкер [13] предложил учесть смешивание электронных состояний аниона, обусловленные

индуцированным на ионах F^- дипольным моментом d_i . Эта идея была положена в основу предлагаемой модели, описывающей изменения A_s , поскольку она нашла прекрасное подтверждение в экспериментах по влиянию внешнего электрического поля на спектры ДЭЯР $Gd^{3+}:CaF_2$ [14] и позволила понять изменения констант A_s и A_p при переходе от $MeF_2 : Eu^{2+}$ к $MeF_2 : Gd^{3+}$. Однако, как оказалось, предположение $\Delta d_i \propto R_1 - R_0/R_0$ некорректно, поэтому плохо применимо к объяснению радиальных зависимостей. Наши оценки d_i (в кубических центрах $d_i = d_z$ в локальной системе координат ядер фтора) показали, что они меняются немонотонно в ряду $MeF_2:Gd^{3+}$, что и нарушает монотонность зависимости параметров ЛСТВ как от R_0 (расстояние в идеальной решетке), так и от R_1 .

Таблица 6.1. Экспериментальные значения констант ЛСТВ (в МГц) для ближайших F^{19} в $MeF_2 : Gd^{3+}$ при $T=4.2K$. Приведены также значения A_s , определенные из модельных расчетов, R_1 , $\Delta R = R_0 - R_1$ (в \AA) и d (в $e \cdot \text{\AA}$)

Крист./Парам.	CaF_2	SrF_2	PbF_2	BaF_2
As	-1.876(6) -1.89(3)[13]	-1.871(5) -1.89(3) [13]	-1.654(4) -1.64(3) [13]	-1.808(6)
Ap	5.104(4) 5.08(2)[13]	4.851(3) 4.84(2) [13]	4.771(2) 4.79(2) [13]	4.637(4)
A_s(теор)	-1.876	-1.865	-1.53(15)	-1.809
A_p(теор)	5.102	4.855	4.88(15)	4.638
R_1,	2.356	2.388	2.40(2)	2.419
$d \cdot 10^2$,	13.9	12	13(1)	10.2
R_0,	2.358	2.503	2.5556	2.6754
$\Delta R \cdot 10^3$,	2	115	156 (20)	256

Предложена простая эмпирическая модель для описания изменений изотропной части ЛСТВ A_s примесных кубических центров Gd^{3+} в MeF_2 ($Me = Cd, Ca, Sr, Pb, Ba$), где разделены радиальные и поляризационные вклады. Она была основана на тех же физических предпосылках, что и в [13-15], но с более корректным расчетом индуцированных на анионах дипольных моментов. Модель нашла свое подтверждение при симметричном рассмотрении (А.Е. Никифоров и др.) допустимых изменений вкладов в A_s из-за изменения направлений осей связи ПЦ-лиганд и индуцированных электрических полей как на лигандах, так и на самом ПЦ. Модель единообразно описывает весь набор экспериментальных результатов как для кубических, так и для низкосимметричных ПЦ в S-состоянии.

Наличие электрического дипольного момента d на ионе фтора приводит к образованию двух добавок в A_s (учитывая только члены, линейные по поляризации), что можно получить, рассмотрев разложение на неприводимые представления группы T_d прямого произведения векторов d и R .

В стандартных для ПЦ лабораторных системах координат кубических и тетрагональных центров выражение для ΔA_s при учете поляризации иона фтора и углов, определяющих направление осей связи ПЦ-лиганд, таково

$$\Delta A_s = A_s(R_0) \cdot (R_0/R)^{n_1} \cdot [d_x \cdot (a \sin \vartheta \cos \varphi + b/2 \sin 2\vartheta \sin \varphi) + d_y \cdot (a \sin \vartheta \sin \varphi + b/2 \sin 2\vartheta \cos \varphi) + d_z \cdot (a \cos \vartheta + b/2 \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi)] \quad (6.2).$$

Радиальные изменения A_s мы взяли в наиболее простом виде, тогда для ближайших лигандов в кубических центрах, где $\mathbf{d} \parallel \mathbf{R}$

$$A_s = A_s(R_0) \cdot [(R_0/R)^{n_0} + d \cdot (R_0/R)^{n_1} \cdot (a+b/\sqrt{3})] \quad (6.3),$$

Здесь первый член - это вклад в константу A_s , зависящий только от расстояния и определяемый параметрами ковалентности и интегралами перекрывания 4f, 5s и 5p состояний \mathbf{Gd}^{3+} с 1s, 2s состояниями иона фтора [13-15]. $A_s(R_0)$ - параметр модели, равный этому вкладу при $R=R_0=2.37 \text{ \AA}$. Мы выделили радиальные зависимости отдельно, поскольку вклады в ЛСТВ от перекрывания различных состояний \mathbf{Gd}^{3+} и \mathbf{F}^- одного порядка величины, и на малом диапазоне расстояний их можно аппроксимировать приближенно единой степенной зависимостью. При использовании величин R и d , полученных в модели релаксации решетки для $\mathbf{MeF}_2:\mathbf{Gd}^{3+}$ ($\mathbf{MeF}_2=\mathbf{Cd}, \mathbf{Ca}, \mathbf{Sr}, \mathbf{Ba}$) имеем $n_0 = n_1 = 13.0(1)$, $K_s=a+b/3=-4.1(1)1/e \text{ \AA}$, при $A_s(R_0) = -4.058(2) \text{ МГц}$ (e - заряд электрона по модулю). Отклонения в этих параметрах взяты так, чтобы перекрыть по крайней мере диапазон экспериментальных ошибок.

Чтобы убедиться в достоверности модели мы попытались описать ЛСТВ в кубическом центре $\mathbf{Gd}^{3+}:\mathbf{PbF}_2$. Мы оценивали R_1 и d для этого материала, исходя из следующего. Как оказалось, в первых четырех указанных кристаллах значения смещений для ближайших лигандов можно приближенно описать линейной зависимостью от параметров неискаженных решеток. $\Delta R_1 = -1.74(2) + 0.323(3) \cdot 10^{-2} \cdot a_0$.

Считая, что для $\mathbf{Gd}^{3+}:\mathbf{PbF}_2$ выполняется это условие, мы получили $R_1 \approx 2.40(2) \text{ \AA}$. Поскольку координаты далеких лигандов известны из эксперимента, мы оценили d в приближении точечных зарядов, затем рассчитали A_s (см. таб.6.1).

Показано также, что анизотропный параметр $A'_p = A_p(\text{эксп}) - A_d$, также определяемый близкодействием, может быть описан выражением, аналогичным 6.2.

Таким образом, как нам представляется, мы получили неплохое феноменологическое описание изотропных параметров ЛСТВ для всего набора примесных кристаллов.

Чтобы убедиться в адекватности предложенной выше модели, мы применили ее к описанию констант ЛСТВ кубических ПЦ $\mathbf{Eu}^{2+}:\mathbf{MeF}_2$ с аналогичными по природе вкладами в ЛСТВ. Различие в радиусах электронных оболочек ПЦ может привести к отличию в параметрах модели, которые зависят от суммы интегралов перекрывания электронных состояний ПЦ и лигандов, однако вряд ли они должны отличаться на порядки величины. В результате получены величины A_s и A_p , которые неплохо совпадают с экспериментальными. Оценены также значения производных, которые хорошо совпали с измеренными. Эти результаты подтверждают работоспособность предложенной модели, по крайней мере, для изотропных вкладов в ЛСТВ.

Оценены величины возможных изотропных вкладов в ЛСТВ (выр.6.3) для ядер фтора второй сферы. Оказалось, что здесь возможны величины $A_s \sim (-0.8 \div -0.3)$ кГц, т.е. меньшие любых отклонений из-за ошибок эксперимента. Следовательно, предположение о чисто магнитодипольном характере анизотропного вклада в ЛСТВ для ядер F^{19} второй и более далеких сфер справедливо, по меньшей мере, для ПЦ в основном S - состоянии.

В заключении сделаны выводы о том, что предложенная простая модель изменения изотропных вкладов в ЛСТВ для Gd^{3+} , так и Eu^{2+} в MeF_2 хорошо описывает результаты экспериментов, подтверждая необходимость учета существенных вкладов в ЛСТВ, обусловленных поляризацией лигандов.

В главе 7 описаны наши экспериментальные результаты ДЭЯР исследований тригональных примесных центров Gd^{3+} в MeF_2 ($Me=Ca, Ba$) с разными способами локальной компенсации избыточного положительного заряда примеси.

ЭПР этого центра (см. гл.5) при температуре $T=1.8K$ хорошо описывался стандартным СГ. Здесь, как и в кубических ПЦ, мы хотим количественно описать различия в параметрах ЛСТВ ближайших лигандов, где вклады близкодействия, определяющие магнитное поле на F^{19} велики.

СГ для описания ЛСТВ вначале был взят в полном виде, с включением членов начального расщепления, 5 компонентного тензора ЛСТВ [16] и нелинейных по S членов с учетом C_s симметрии лигандов. Однако оказалось, что антисимметричные

$$\begin{aligned} H_n = & (A_s + 2A_p) \cdot O_1^0(S)O_1^0(I) + (A_s - A_p - A_E) \cdot O_1^1(S)O_1^1(I) + \\ & + (A_s - A_p + A_E) \cdot \Omega_1^1(S)\Omega_1^1(I) + (A_1 + 4A_2) \cdot O_3^0(S)O_1^0(I) + \\ & + (A_1 - 3A_2) \cdot (O_3^1(S)O_1^1(I) + \Omega_3^1(S)\Omega_1^1(I)) - g_n \beta_n \cdot (HI) \end{aligned} \quad (7.1)$$

компоненты тензора малы и их вклады в экспериментальные частоты меньше ошибок измерений, а из остальных членов важны лишь те, что стоят в ближайших побочных диагоналях полной матрицы энергии. Только они приведены в (7.1). Соответствующий СГ для лигандов с симметрией C_{3v} получается из (7.1), если параметр, характеризующий отклонения от аксиальности, $A_E = (A_{yy} - A_{xx})/2 = 0$.

ЛСТВ для ядер фтора 2-4 координационных сфер, включая компенсатор, определялось магнитным диполь-дипольным взаимодействием. Определены расстояния до этих лигандов. Из результатов было видно, что наиболее заметно смещаются F^{19} типа 311, 313 (треугольники второй и третьей сфер окружения) и 333 (четвертая сфера), увеличивая полярные углы $90 > \vartheta > 0$ и расстояния $Gd^{3+} - F^{19}$, $F^{19} - F^{19}$ в треугольниках. Основная причина смещений этих анионов - кулоновское расталкивание одноименных зарядов, поскольку именно они составляют ближайший псевдокуб окружения компенсатора. Остальные ионы фтора второй сферы смещены меньше. Это же можно сказать и о F^{19} более далеких сфер. Оказалось, что Gd^{3+} , замещая Ba^{2+} , сам не смещается, а сдвигаются лишь анионы и

Таблица 7.1. Константы ЛСТВ (в МГц), R (в Å) для ближайших лигандов в T_4 -

центре Gd^{3+} в BaF_2 , дипольных моменты (в еА), а также $\Delta\vartheta^\circ = \vartheta_0 - \vartheta_{\text{эксп.}}$.

центр	$T_4(\text{BaF}_2)$				$T_1(\text{CaF}_2)$
тип ядра	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}1$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
Лок. симм. лиганда	C_{3v}	C_s	C_s	C_{3v}	C_{3v}
A_s	-2.447(5)	-1.755(4)	-1.755(5)	-1.560(4)	1.1439(40)
A_p	5.118(3)	4.625(3)	4.598(3)	4.638(2)	4.7524(20)
$A_E \cdot 10^3$	-	-1(4)	2(4)	-	-
$A_1 \cdot 10^4$	-9.3(33)	-11(4)	-9(5)	-7.9(33)	-15(2)
$A_2 \cdot 10^4$	-3.1(9)	-1.6(7)	-1.2(7)	-2.6(7)	-2.8(7)
ϑ	0	71.0(1)	109.6(1)	180	180
$\Delta\vartheta$	0	-0.5(1)	-0.1(1)	0	0
R , расч.	2.282	2.464	2.410	2.416	2.5
$d_x \cdot 10^2$, расч.	0	-6.4	10.5	0	0
$d_z \cdot 10^2$, расч.	19.4	5.9	-2.6	-10.4	0.05
$D \cdot \cos\theta, 10^2$, расч.	0.55	0.18	-0.18	-0.55	0.09
A_s , расч.	-2.39	-1.77	-1.94	-1.41	2.1

катионы, ближайшие к компенсатору. F^k смещен на 0.15Å к Gd^{3+} относительно центра междоузлия в чистой решетке BaF_2 . В табл.7.1 приведены полученные из спектров ДЭЯР константы ЛСТВ ближайших к Gd^{3+} ядер фтора в их локальных системах координат и углы ϑ , характеризующие направления осей связи $\text{Gd}^{3+} - F^{19}$ относительно оси C_3 . Константы A_s и A_p однозначно связываются с ядрами фтора в треугольниках по величинам углов ϑ , так как из-за кулоновского расталкивания F^k ближайшей к нему восьмерки F^{19} должно быть $\vartheta > \vartheta_0$, что и реализуется для ядер типа $1\ 1\ \bar{1}$. Для ядер типа $\bar{1}\ \bar{1}\ 1$ в нижнем треугольнике $\vartheta \cong \vartheta_0 \cong \vartheta_{\text{cub}}$. Заметные угловые и радиальные смещения ядер первой координационной сферы обычно сопровождаются сдвигами во второй координационной сфере. Однако все F^{19} , относящиеся к этой сфере и близкие к анионам типа $\bar{1}\ \bar{1}\ 1$ и $\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$, имеют (в пределах ошибок эксперимента) те же координаты, что и в кубическом центре. Учитывая это, а также тот факт, что и сам примесный ион не смещен, можно уверенно предполагать, что координаты ближайших к Gd^{3+} ядер фтора, удаленных от компенсатора и расположенных ниже плоскости XY , близки к тем же, что и в кубическом примесном центре. Это предположение неплохо подтверждается расчетами локальной структуры этого центра.

Из полученных результатов также видно, что ближайшие лиганды с локальной симметрией C_s описываются СГ более высокой симметрии, т.к. $A_E \approx 0$. Следовательно, ЛСТВ в паре $\text{Gd}^{3+} - F^{19}$ можно анализировать как и в кубическом примесном центре.

Для феноменологического описания ЛСТВ тригонального центра Gd^{3+} в BaF_2 мы используем теоретические расчеты локальной структуры тригонального центра Gd^{3+} в BaF_2 , т.е. $R_{\text{расч.}}$ и $d_{\text{расч.}}$, приведенные в таб.7.1. Мы будем считать, что

изменения в A_s за счет поляризации и изменения координат ближайших лигандов описываются одной и той же зависимостью для кубических и низкосимметричных центров. Однако ПЦ сам поляризован, что также может внести заметный вклад в ЛСТВ. Это хорошо видно, если сравнить изотропные константы кубического и тригонального центров Gd^{3+} в BaF_2 для ядер типа $1\ 1\ 1$ и $\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}$. Разница в A_s указывает на дополнительный, по сравнению с кубическим ПЦ, вклад, который невозможно объяснить в рамках изменений только электронных состояний ионов фтора. Его мы связали с наличием дипольного момента D на Gd^{3+} , влияющего на состояния ПЦ. Действие такого D (или нечетного электрического поля) проявляется в смешивании электронных состояний иона Gd^{3+} [2,7,14], а результат - в изменении неспаренной спиновой плотности на лигандах.

Подход к эмпирическому описанию изотропных вкладов в ЛСТВ низкосимметричных центров, изложенный выше, был далее подтвержден симметричным описанием возможных изменений A_s за счет поляризации ПЦ и изменения угловых координат. Считалось, что вносимые компенсатором в изотропное ЛСТВ вклады малы по сравнению с теми взаимодействиями, которые определяют A_s для кубических центров. Учтем поляризацию электронных оболочек ПЦ, как это было сделано в гл.6, т.е. рассмотрим инварианты прямого произведения векторов $n_i = R/R$ и $n_E = D/D$ в группе O_h . Получаем

$$\Delta A_s(\text{tr}) = A_s(R_0) \cdot (R_0/R)^{n^2} \cdot [(A+2B) \cdot \cos\vartheta - 2B \cdot \cos^3\vartheta - (B/\sqrt{2}) \cdot \sin^3\vartheta \cdot \cos\varphi (4\cos^2\varphi - 3)] \cdot D \quad (7.2)$$

Объединяя это выражение с выр.6.3, мы получили, что наилучшее описание экспериментальных констант A_s при следующих средних значениях модельных параметров: $A_s(R_0) = -4.058(2)\text{МГц}$, как и в кубических ПЦ, $a = -3.9(1)(e \cdot \text{\AA})^{-1}$, $b=0$, $A=25(2)(e \cdot \text{\AA})^{-1}$, $B=0$, $n=13(2)$. Отклонения полученных значений взяты так, чтобы перекрыть экспериментальные ошибки.

Энергия E_{5d} , как известно, наименьшая для возбужденных состояний. Тогда вклад, пропорциональный D , скорее всего, связан с появлением спиновой плотности на ранее незаполненной $5d$ оболочке из-за смешивания четных и нечетных состояний поляризованного Gd^{3+} и определяется величинами матричных элементов вида $\langle 4f | D | 5d \rangle / |E_{4f} - E_{5d}|$ [4,14,17]. Это приведет к изменению неспаренной спиновой плотности электронов Gd^{3+} на лигандах в тригональном центре по сравнению с кубическим центром, следовательно, изменит ЛСТВ, как показано в [17].

Во второй части раздела описаны исследования ЛСТВ $F^{19} Gd^{3+}$ в CaF_2 в T_1 -центре методом нутационного ДЭЯР (см. гл.2). Определено число ближайших ядер фтора, параметры ЛСТВ и смещения анионов более далеких координационных сфер окружения ПЦ. Косвенно подтверждено то, что комплекс $Me^{2+} F_8^-$ замещается комплексом $Gd^{3+} F O_4^{2-}$, если в атмосфере при росте кристаллов имеются пары воды или присутствует кислород.

В табл.7.1 приведены рассчитанные величины параметров ЛСТВ, для ближайшего F^{19} . При анализе локальных искажений окружения этого ПЦ рассмотрены смещения плоскостей, содержащих структурно эквивалентные ядра.

Результаты его указывают на синхронное движению ПЦ и анионов второй и третьей сфер в направлении C_3 к кислороду. Их сдвиги затухают с увеличением номера сферы.

Наиболее необычный, на наш взгляд, результат - это то, что для ближайшего к Gd^{3+} иона фтора, $A_s > 0$. Нам известен еще лишь один центр Gd^{3+} (T_2 -центр в CaF_2), где $A_s > 0$ для пары $Gd^{3+} - F^{19}$, который исследован нами.

Не претендуя на количественное согласие, мы попытались, используя эмпирическую модель, описанную выше, получить $A_s > 0$. Учитывая вклады от ионов фтора дальних сфер, мы получили в приближении точечных зарядов для аниона типа $\bar{1} \bar{1} \bar{1}$, что D и $d > 0$, т.е. они направлены против оси связи ПЦ- F^{19} . В табл.7.1 приведены эти величины, а также рассчитанное значение константы A_s . Следует отметить, что величина D определяется осевым ионом O^{2-} , расстояние до которого взято как сумма ионных радиусов $R = 2.34 \text{ \AA}$. Расстояние до ближайшего F^{19} определялось в предположении, что его смещение близко к смещениям соседних ионов фтора типа $\bar{1} \bar{1} \bar{3}$ ($R = 2.5 \text{ \AA}$). Положения для ближайших ионов кислорода в треугольнике ($\vartheta = 95^\circ$ и $R = 2.42 \text{ \AA}$) выбирались так, чтобы константы кристаллического поля и начального расщепления (A_2^0 и b_2^0), рассчитанные в модели суперпозиции, были близки к экспериментальным.

Таким образом, можно сказать, что модель, описывающая изменения констант ЛСТВ для кубических центров Gd^{3+} во флюоритах, успешно применима и к тригональному центру, если дополнительно учесть вклад в A_s , связанный с малыми изменениями электронной структуры ПЦ за счет его поляризации нечетным электрическим полем. Эта модель объясняет и изменение знака изотропного вклада ЛСТВ для T_1 -центра Gd^{3+} в CaF_2 .

В главе 8 излагаются результаты ДЭЯР исследований ЛСТВ в тетрагональных примесных центрах Gd^{3+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 с ближайшими ядрами фтора и компенсатором (F^k). Исследования показали, что наибольшие смещения ядер F^{19} происходят в области, близкой к компенсатору, что соответствует результатам для других тетрагональных центров Re^{3+} в MeF_2 и расчетам локальной структуры таких центров.

Часть гамильтониана H_n , описывающая ЛСТВ $Gd^{3+} - F^{19}$ имеет вид

$$\begin{aligned} H_n = & (A_s + 2A_p) \cdot O_1^0(S)O_1^0(I) + (A_s - A_p - A_E) \cdot O_1^1(S)O_1^1(I) + \\ & + (A_s - A_p + A_E) \cdot \Omega_1^1(S)\Omega_1^1(I) + (A_1 + 4A_2) \cdot O_3^0(S)O_1^0(I) + \\ & + (A_1 - 3A_2) \cdot (O_3^1(S)O_1^1(I) + \Omega_3^1(S)\Omega_1^1(I)) + (A_3 + A_4) \cdot \\ & \cdot (O_3^1(S)O_1^1(I) - \Omega_3^1(S)\Omega_1^1(I)) - g_n \beta_n \cdot (H \cdot I) \end{aligned} \quad (8.1)$$

Все обозначения в (8.1) общеизвестны и обсуждались. Отметим, что в H_n мы, как и ранее, оставляем лишь те члены, вклад которых в частоты ДЭЯР превышает экспериментальные ошибки, поэтому выр.(8.1) на самом деле соответствует более

высокой локальной симметрии ядер - C_{2v} . СГ для F^k с локальной симметрией C_{4v} получается из (8.1) при $A_E=0$ и $A_2 = A_4=0$. Константы ЛСТВ заданы в локальной системе координат выделенного ядра. ПЦ расположен в начале координат.

Кратко рассмотрены экспериментально определенные искажения анионного окружения с учетом рассчитанных смещений катионов, которые коррелируют, по меньшей мере, в направлениях сдвигов (см.рис.8.1). Близкие результаты были ранее получены Б.З. Малкиным и др. при теоретических расчетах локальной структуры тетрагональных примесных центров Re^{3+} в MeF_2 .

Для оценки A_s мы использовали эмпирическую модель, описанную в предыдущих главах. Для феноменологического описания ЛСТВ тетрагонального центра Gd^{3+} в CaF_2 и SrF_2 мы использовали теоретические расчеты локальной структуры А.Е. Никифорова и др. В таб. 8.1 приведены $R_{расч.}$, (D и d)расч. Мы считаем, что изменения в A_s описываются аналогичными зависимостями для кубических и низкосимметричных центров. Выражение для изотропного вклада в системе координат тетрагонального центра,

$$A_s = A_s(R_0) \cdot \{ (R_0/R)^{n_0} + [d_x \cdot (a \sin \vartheta \cos \varphi + b/2 \sin 2\vartheta \sin \varphi) + d_y \cdot (a \sin \vartheta \sin \varphi + b/2 \sin 2\vartheta \cos \varphi) + d_z \cdot (a \cos \vartheta + b/2 \cdot \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi)] \cdot (R_0/R)^{n_1} + D \cos \vartheta \cdot [A + B(3 \cos^2 \vartheta - 1)] \cdot (R_0/R)^{n_2} \} \quad (8.2).$$

Как и ранее, здесь углы ϑ и φ определяют направления на лиганды в системе координат ПЦ. Наиболее близкое согласие с экспериментальными результатами (см. таб.8.1) получено при следующих значениях модельных параметров: $A_s(R_0) = -4.058(2)$ МГц, как и в кубических ПЦ, $a = -5.1(2)(e \cdot \overset{\circ}{A})^{-1}$, $b=0$, $A=25(2)(e \cdot \overset{\circ}{A})^{-1}$, $B=0$, $n=13(2)$. Отклонения полученных значений взяты так, чтобы перекрыть экспериментальные ошибки.

Таблица 8.1. Константы ССТВ (в МГц) и угловые координаты ближайших лигандов в тетрагональных центрах Gd^{3+} в CaF_2 и SrF_2 . Модельные значения изотропных констант, расстояний (в $\overset{\circ}{A}$) и индуцированных дипольных моментов (в $e \cdot \overset{\circ}{A}$).

кристалл	CaF ₂			SrF ₂		
тип ядра	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	F^k	111	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	F^k
лок. симм. лиг.	C _s	C _s	C _{4v}	C _s	C _s	C _{4v}
A_s	-1.994(3)	-1.315(3)	-0.842(3)	-2.236(4)	-1.179(4)	-0.522(3)
A_p	4.984(3)	4.576(3)	4.391(3)	4.841(2)	4.279(3)	3.919(3)
A_E*10³	-42(4)	-50(3)	-	-55(6)	-31(4)	-
A₁*10⁴	-4(3)	0.9(19)	-9(2)	-4(3)	-0.7(32)	-4(2)
A₂*10⁴	-0.8(4)	0.2(35)	0(1)	-1.6(6)	-0.8(6)	0(1)
A₃*10⁴	1.8(4)	0(7)	-	1(4)	0.6(6)	-

$A_4 \cdot 10^4$	5(2)	0(7)	-	0(2)	6(3)	-
θ°	63.7(1)	129.1(1)	0	63.8(1)	129.4(1)	0
θ° , расч.	63.0	129.2	0	62.4	129.4	0
A_s , расч.	-2.12	-1.29	-1.04	-1.99	-1.23	-0.78
R , расч.	2.364	2.452	2.548	2.362	2.495	2.652
$D \cdot \cos\theta \cdot 10^2$, расч.	0.4	-0.6	0.96	0.41	-0.55	0.88
$d_x \cdot 10^2$, расч.	6.89	3.24	0	4.17	3.42	0
$d_z \cdot 10^2$, расч.	7.19	-1.89	11.4	7.56	-2.40	7.56

Результаты расчета A_s для двух рассмотренных тетрагональных центров Gd^{3+} несколько отличаются от экспериментальных. К возможным причинам этого можно отнести различия в поляризуемости анионов в разных узлах и находящихся в разных кристаллических полях, что влияет на степень смешивания электронных состояний. Все это можно отнести и к Gd^{3+} в низкосимметричных центрах, что в нашей модели никак не учитывается.

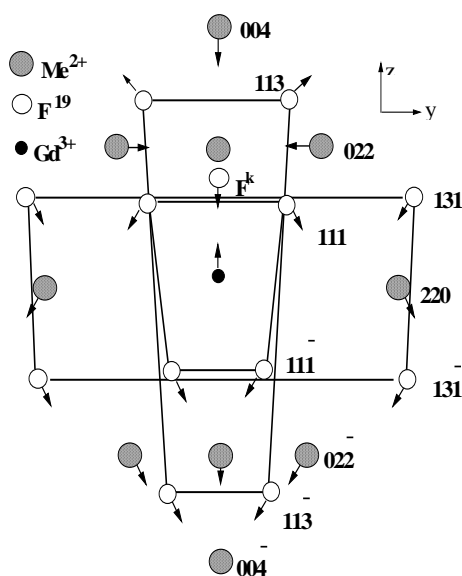


Рис.8.1. Проекция двух сфер анионного (экспер.) и катионного (расчет) окружения Gd^{3+} в SrF_2 на плоскость ZY. Стрелки указывают лишь на приблизительные направления смещений ионов относительно их положений в кубическом ПЦ в SrF_2 .

Окончательно сделан вывод о том, что предложенная модель изменений изотропного вклада в наведенное сверхтонкое поле на ближайших к ПЦ лигандах неплохо описывает экспериментальные результаты с единой точки зрения для кубических и низкосимметричных центров Gd^{3+} в MeF_2 . Это указывает на необходимость учета поляризации катионов и анионов при микроскопических расчетах наведенного сверхтонкого поля на ближайших к примеси лигандах, по меньшей мере, для РЗМ ионов в S -состоянии.

В заключении приведены основные результаты и выводы диссертационной работы.

1. Впервые в сверхтонкой структуре неоднородно уширенных линий ЭПР

- экспериментально обнаружены эффекты, аналогичные дискретному и радиочастотному дискретному насыщению. Показано, что основной механизм, приводящий к возникновению в экстремальных ориентациях спектров ДН на СТС, связан с насыщением запрещенных переходов, вероятности которых зависят от слабых, низкосимметричных искажений кристаллического поля на примеси и дефектности кристаллических решеток, присущей всем исследованным кристаллам.
2. Впервые в условиях ДЭЯР обнаружен новый эффект, возникающий при неадиабатическом возбуждении ядерных переходов и связанный с нутационным движением системы ядерных спинов. Определены условия наблюдения этого эффекта, названного нутационным ДЭЯР, а также механизмы, определяющие вид и величину сигналов. Показано, что временной спад сигналов нутационного ДЭЯР зависит от электронных релаксационных процессов.
 3. Импульсные эффекты предложены в качестве новых экспериментальных методик исследований сверхтонких и суперсверхтонких взаимодействий парамагнитных центров в кристаллах. Они успешно апробированы при исследованиях СТВ ионов Gd^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} в кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, структуры шеелита, циркона, флюорита.
 4. Детальные исследования спектров ЭПР нечетных изотопов Gd^{3+} , Mn^{2+} в кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и численные оценки вероятностей, положений переходов показали, что аномальный вид СТС нечетных изотопов Gd^{3+} и Mn^{2+} обусловлен суперпозицией разрешенных и запрещенных переходов. Вид СТС существенным образом определяется линейностью уровней энергии и соотношением квадрупольного и собственного сверхтонкого взаимодействия. Предложен рецепт определения относительных знаков квадрупольного и сверхтонкого взаимодействий в ЭПР.
 5. Экспериментальные исследования ЭПР и нутационного ДЭЯР позволили получить параметры СГ, описывающие спектры ЭПР и СТВ нечетных изотопов $^{157}\text{Gd}^{3+}$ разных по локальной симметрии ПЦ в серии монокристаллов с кислородным и фторовым окружением. Выявлена корреляция между параметрами второго ранга феноменологических гамильтонианов, описывающих штарковские расщепления основной конфигурации и основного состояния $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в широком наборе кристаллов. Это указывает на общность физических механизмов (на микроскопическом уровне), дающих основные вклады в штарковские расщепления состояний иона гадолиния. Оценен параметр антиэкранирования Штернхеймера γ_∞ для $^{157}\text{Gd}^{3+}$ при двух типах анионного окружения. Показано, что в рамках модели суперпозиции можно получить параметры второго ранга феноменологических гамильтонианов, близкие к экспериментальным, учитывая локальную структуру примесных центров с анионами-кислородами.
 6. Из экспериментальных ДЭЯР исследований $\text{MeF}_2:\text{Gd}^{3+}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) с локальной и нелокальной компенсацией определены константы ЛСТВ для ядер фтора 1-4 сфер окружения ПЦ и координаты анионов 2 - 4 сфер. Обработка экспериментальных результатов по ЛСТВ проведена в формализме обобщенного СГ при учете локальной симметрии F^{19} , с включением нелинейных по электронному спину членов, которые необходимы для адекватного описания

данных.

7. Показано, что учет изменений локальной структуры и вкладов в константы A_s из-за электрической поляризации ПЦ и лигандов приводит к простым радиальным зависимостям констант ЛСТВ. Этот вывод поддерживает те микроскопические расчеты ЛСТВ, в которых наибольший вклад близкодействия в изотропное локальное магнитное поле на ближайших лигандах дают внешние 5p электроны примеси.
8. Предложена эмпирическая модель, описывающая с единой точки зрения изменения наведенного на лигандах в $\text{MeF}_2:\text{Gd}^{3+}$, Eu^{2+} изотропного магнитного поля. Показано, что немонотонное поведение экспериментальных констант ЛСТВ от расстояний (параметров решетки) в этих материалах при переходе от одного кристалла к другому обусловлено тем, что вклады в ЛСТВ, связанные с индуцированными на ионах электрическими дипольными моментами, не пропорциональны расстояниям до ближайших лигандов.
9. Адекватность предложенной модели подтверждена на примере описания с учетом локальной структуры экспериментальных результатов по ЛСТВ T_1 -центра Gd^{3+} в CaF_2 , имеющего смешанное кислородно-фторовое окружение. Показано, что здесь необычный положительный знак константы A_s для иона в S-состоянии обязан, в основном, большому дипольному моменту на примеси, направленному противоположно оси связи $\text{Gd}^{3+} - \text{F}^{19}$.

Список цитируемой литературы.

1. П.И. Бекаури, Б.Г. Берулава, Т.И. Санадзе, О.Г. Хаханашвили. Дискретное насыщение неоднородно уширенных линий ЭПР. ЖЭТФ, 1967, т.52, N2, с.447-452.
2. А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т.1, М.: Мир, 1972, 651с.
3. Н.А. Ефремов, М.А. Кожушнер. Спектральная диффузия в неоднородно уширенных линиях ЭПР. ЖЭТФ, 1969, т.57, N2, с.534-546.
4. Н.В. Карлов, А.А. Маненков. Квантовые усилители. Москва-1966, 334с.
5. Т.А. Абрамовская, Б.Г. Берулава, Т.И. Санадзе. Воздействие радиочастотного поля на спектр дискретного насыщения. Письма ЖЭТФ, 1972, т.16, с.555-557.
6. H.C. Torrey. Transient nutations in nuclear magnetic resonance. Phys. Rev., 1949, v.76, N8, p.1059-1068.
7. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972, 672с.
8. Kay M.I., Newnham R.E., Wolfe R.W. The crystal structure of the ferro electric phase of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Ferroelectrics 1975, v.9, N1-4, p.1-6.
9. J.C. Danner, U. Ranon, D.N. Stamires. Hyperfine, superhyperfine and quadrupole interactions of Gd^{3+} in YPO_4 . Phys. Rev. B, 1971, v.3, N7, p.2141-2149.
10. E. Simanek and K.A. Muller. Covalency and hyperfine structure constant A of iron group impurities in crystals. J. Phys. Chem. Solids, 1970, v.31, N9, p.1027-1040.
11. D.J. Newman, W. Urban. Interpretation of S-state ion EPR. spectra. Advances in Physics, 1975, v.24, N6, p.793-844.
12. L.I. Levin. Semiphenomenological theory of the Gd^{3+} S-state splitting in low-

- symmetry crystals. Phys. Stat. Sol. (b), 1986, v.134, N1, p.275-280.
13. J. M. Baker. A model of ligand hyperfine interaction in $\text{MF}_2: \text{Gd}^{3+}$ and $\text{MF}_2: \text{Eu}^{2+}$. J. Phys. C: Sol.St. Phys. 1979, v. 12, N19, p. 4039-4049.
 14. С.М. Архипов, Н.В. Легких, Б.З. Малкин, Ю.А. Шерстков. Электрополевой эффект в лигандном двойном электронно-ядерном резонансе кубических центров в кристаллах $\text{CaF}_2: \text{Gd}^{3+}$. ЖЭТФ, 1978, т.74, с.1717-1726.
 15. Р. Ватсон, А. Фримен. Хартри-фоковская теория электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий в атомах и магнитных соединениях. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М., 1970, с. 62-102.
 16. В.Г. Грачев, М.М. Зарипов, И.Р. Ибрагимов, М.П. Радионова, М.Л. Фалин. ДЭЯР тригональных центров Er^{3+} в кристаллах CaF_2 и KMgF_3 . ФТТ, 1989, т.31, N1, с.149-153.
 17. О.А. Аникиенко, М.В. Еремин. К теории переноса спиновой плотности от редкоземельного иона на лиганды. ФТТ, 1981, т.23, N6, с.1797-1799.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах

1. А.Д. Горлов, А.П. Потапов. Дискретное и радиочастотное дискретное насыщение в исследовании сверхтонких взаимодействий Gd^{155} и Gd^{157} . ФТТ, 1982, т.24, N1, с.258-260.
2. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Ю.А. Шерстков. Сверхтонкая структура спектра ЭПР $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и эффекты дискретного и радиочастотного дискретного насыщения. ФТТ, 1985, т.27, N3, с.625-630.
3. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Ю.А. Шерстков. Проявление нутаций ядерных спинов в ДЭЯР. ФТТ 1985, т.27, N9, с.2861-2863.
4. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Ю.А. Шерстков. Способ исследования электронно-ядерных взаимодействий и релаксационных характеристик ядерных спиновых систем. А.с. N 807783, СССР, М., Кл. 01 N 24/12. Опубликовано 15. 08.1986г. Б.И. N10.
5. А.Д. Горлов, Ф.М. Мусалимов, А.П. Потапов. Аномалии сверхтонкой структуры спектра ЭПР Gd^{3+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и эффекты импульсного насыщения. Всесоюзная конференция по магнитному резонансу в конденсированных средах. Тезисы докладов (Казань 20-22 июня 1984г.), Казань, 1984, с.48.
6. Г.Р. Асатрян, В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.А. Мирзаханян, А.П. Потапов. Парамагнитный резонанс Mn^{2+} в германате свинца. ФТТ, 1981, т.23, N11, с.3463-3465.
7. В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.П. Потапов. Особенности ЭПР и эффекты импульсного насыщения Mn^{2+} в германате свинца. ФТТ, 1986, т.28, N7, с.2043-2047.
8. В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.П. Потапов. Возможности ЭПР в области случайного вырождения состояний. 8^{ой} всесоюзный Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тез. док. (Свердловск, 23-27 сентября 1985г.) Свердловск, 1985, с.43.
9. А.Д. Горлов, А.П. Потапов. Эффект “отрицательного” дискретного насыщения в ЭПР Gd^{3+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. 2-ая Всесоюзная конференция “Квантовая химия и

радиоспектроскопия твердого тела”. Тезисы докладов. (Свердловск, 18-20 февраля 1986г.). Свердловск, 1986, с.19.

10. А.Д. Горлов, А.П. Потапов. Сверхтонкое взаимодействие $^{155}\text{Gd}^{3+}$ в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и эффект отрицательного дискретного насыщения. ФТТ, 1988, т.30, N12, с.3717-3719.
11. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, В.Г. Куфко. Суперсверхтонкое взаимодействие гадолиния с компенсатором в тетрагональном центре $\text{SrF}_2 : \text{Gd}^{3+}$. В сб. “Физика металлов и их соединений”. УрГУ.Свердловск, 1981, с.15-18.
12. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Ю.А. Шерстков. Спектральная диффузия в когерентных эффектах гадолиния в кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, SrF_2 , $\beta\text{-PbF}_2$, BaF_2 . ФТТ, 1978, т.20, N7, с.2090-2097.
13. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Л.И. Левин. ЭПР и ДЭЯР двух тригональных центров $^{157}\text{Gd}^{3+}$ в CaF_2 . ФТТ, 1992, т.34, N10, с.3179-3183.
14. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Ю.А. Шерстков. Дискретное и радиочастотное дискретное насыщение-новый метод исследования сверхтонких взаимодействий. Квантовая химия и радиоспектроскопия твердого тела. Препринт УНЦ АН СССР. Свердловск, 1984, с.26-30.
15. А.Д. Горлов, А.П. Потапов. Эффект “отрицательного дискретного насыщения в ЭПР Gd^{3+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. 2-ая Всесоюзная конференция “Квантовая химия и радиоспектроскопия твердого тела”. Тезисы докладов. (Свердловск, 18-20 февраля 1986г.). Свердловск, 1986, с.19.
16. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Ю.А. Шерстков. Импульсное насыщение в ЭПР кристаллов, активированных гадолинием. Пятый Всесоюзный симпозиум по спектроскопии кристаллов. Тез. док. Казань, 1976, с.76
17. А.Д. Горлов, Ю.А. Шерстков, В.А. Рыбаков. Дискретное насыщение в ЭПР ионов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11} : \text{Gd}^{3+}$. ФТТ, 1976. т.18, N7, с.1848-1851.
18. А.Д. Горлов, Ю.А. Шерстков, В.А. Рыбаков. Структура тригонального центра Gd^{3+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. ФТТ, 1978. т.20, N9, с.2834-2837.
19. А.Д. Горлов, А.В. Гурьев, А.А. Мирзаханян, Ф.М. Мусалимов, А.П. Потапов. Спектр ЭПР и сверхтонкая структура Cr^{3+} в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Радиоспектроскопия твердого тела. Препринт УНЦ АН СССР. Свердловск, 1984, с.35-37.
20. В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.И. Кроткий, А.П. Потапов, К.М. Стариченко. Примесные дипольные центры Cu^{2+} в сегнетоэлектрике $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. ФТТ, 1989, т.31, N5, с.187-191.
21. В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.И. Кроткий, А.П. Потапов, К.М. Стариченко. Нецентральные ионы Cu^{2+} в германате свинца. Исследование примесных центров в кристаллах с фазовыми переходами. Препринт. ИПМ АН УССР. Киев, 1989, N10. с.5-7.
22. В.А. Важенин, А.Д. Горлов, Н.В. Легких, А.П. Потапов, А.И. Рокеах, К.М. Стариченко, Ю.А. Шерстков. ЭПР и ДЭЯР исследования примесных центров в одноосном сегнетоэлектрике $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Исследование примесных центров в кристаллах с фазовыми переходами. Препринт ИПМ АН УССР. Киев, 1989, N10. с.7-9.

23. В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.Д. Горлов. Особенности спектра ЭПР вблизи совпадения положений переходов в **Pb₅Ge₃O₁₁:Gd³⁺**. ФТТ 1993, т.35, N9, с.2450-2454.
24. В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.П. Потапов. А.с. 1293597 СССР G 01 N 24/10 Способ определения относительных знаков констант сверхтонкой структуры и начального расщепления парамагнитных центров. Опубл. 28.02.87. Бюл. N8.
25. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Л.И. Левин. Сверхтонкое и квадрупольное взаимодействия нечетных изотопов гадолиния в кристаллах **CaWO₄**, **CaMoO₄**, **PbMoO₄**. ФТТ, 1993, т.35, N11, с.2953-2957.
26. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Л.И. Левин. ДЭЯР нечетных изотопов **Gd³⁺** в ортованадате иттрия. ФТТ, 1993, т.35, N11, с.3170-3172.
27. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, В.И. Левин, В.А. Уланов. Нутационный ДЭЯР кубических и тетрагональных центров **Gd¹⁵⁷** в **CaF₂** и **SrF₂**. Сверхтонкое и квадрупольное взаимодействия. ФТТ, 1991, т.33, N5, 1422-1426.
28. V.A. Chernyshev, A.D. Gorlov, A.A. Mekhonoshin, A.E. Nikiforov, A.I. Rokeakh, S.Yu. Shashkin, and A.Yu. Zaharov. Local Structure of **Gd³⁺** Impurity Center at Cubic Sites in Fluorides. Appl. Magn. Reson. 1998, v.14, N1, p.37-49.
29. А.Д. Горлов, А.П. Потапов. Сверхтонкое и квадрупольное взаимодействия тригональных центров **¹⁵⁷Gd³⁺** в **SrF₂** и **BaF₂**. Анализ искажений ближайшего окружения. ФТТ, 2000, т.42, N1, с.49-51.
30. А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, А.И. Рокеах, В.А. Чернышев, С.Ю. Шашкин. Локальные решеточные искажения и лигандные сверхтонкие взаимодействия во флюоритах с примесью **Eu²⁺** и **Gd³⁺**. ФТТ. 1998, т.40, N12, с.2172-2175.
31. А.Д. Горлов, А.П. Потапов, Л.И. Левин. ЭПР и ДЭЯР двух тригональных центров **¹⁵⁷Gd³⁺** в **CaF₂**. ФТТ, 1992, т.34, N10, с.3179-3183.
32. Л.И.Левин, А.Д. Горлов. Связь между параметрами оптических, СВЧ и γ-резонансных спектров **Gd³⁺** в кристаллах. IX Всесоюзный симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тез. док. Ленинград, 1990, с.31.
33. Л.И.Левин, А.Д. Горлов. Ядерное квадрупольное взаимодействие **¹⁵⁵Gd³⁺** в низкосимметричных кристаллах. Квантовая. химия и спектроскопия твердого тела. Препринт. УрО АН СССР, Свердловск, 1989, с.33-36.
34. L.I. Levin and A.D. Gorlov. **¹⁵⁵Gd³⁺** crystal field effects in low-symmetric centers. First International Conferense on f-elements. Program and Abstracts.Belgium. K.U/Leuven, September 4-7, 1990,p.s1.30.
35. L.I. Levin and A.D. Gorlov. **Gd³⁺** crystal field effects in low-symmetric centers. J. Phys.: Condens. Matter. 1992, v. 4, N4, p. 1981-1991.
36. A.I. Rokeakh, A.A. Mekhonoshin, A.D. Gorlov, A.M. Batin. Fluorine environment of the impurity centres **Gd³⁺** in **CaF₂** and **SrF₂**. XXVII Congress AMPERE. Kazan, august 21-28, 1994. Extended abstracts, v.1, p.499-500.
37. А.Д. Горлов, В.Б. Гусева, А.П. Потапов, А.И. Рокеах. Суперсверхтонкое взаимодействие в тригональном центре **BaF₂: Gd³⁺** и анализ искажений решетки в окрестности примесного иона. ФТТ, 2001, т.43, N3, с.456-461.

38. А.Д. Горлов. Лигандное сверхтонкое взаимодействие в тетрагональных центрах Gd^{3+} в CaF_2 и SrF_2 и структура ближайшего окружения примеси. ФТТ, 2003, т.45, N1, с.76-79.
39. А.Д. Горлов. Лигандный ДЭЯР в тригональном T_1 -центре Gd^{3+} в CaF_2 со смешанным кислородно-фторовым окружением. ФТТ, 2004, т.46, N11, с.1964-1967.
40. A.D.Gorlov. Displacements of ion F^{19} in the vicinity of the impurity complex $\text{Gd}^{3+} \text{F}^- \text{4O}_2^-$ in the trigonal T_1 - centre in CaF_2 . Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тез. док. (Екатеринбург, сентября 2004г.) Екатеринбург, 2004, с.
41. А.Д.Горлов, А.Е.Никифоров, В.А.Чернышев Поляризация лигандов и электронно-ядерное взаимодействие в кристаллах MeF_2 : $^{157}\text{Gd}^{3+}$. ЭПР-60, Тез.док.(Казань, август 2004), Казань, 2004, с.